

SÉRIE A, N° 933

N° D'ORDRE :

1756

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Raymond DELABY

Préparateur à la Faculté de Pharmacie,
Inspecteur des Etablissements classés du Département de la Seine

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ALCOYLGLYCÉRINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenu(e) le 9 juin 1923 devant la Commission d'examen.

MM. A. HALLER. *Président.*

J. PERRIN. } *Examineurs.*

E.-E. BLAISE. }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1923

SÉRIE A, N° 933

N° D'ORDRE :

1756

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Raymond DELABY

Préparateur à la Faculté de Pharmacie,
Inspecteur des Établissements classés du Département de la Seine

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ALCOYLGLYCÉRINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 9 juin 1923 devant la Commission d'examen.

MM. A. HALLER..... *Président.*

J. PERRIN..... } *Examineurs.*

E.-E. BLAISE... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1923

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof...* Physiologie végétale.
Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires... { P. PUISEUX.
 VÉLAIN.
 BOUSSINESQ
 G. PRUVOT.....

	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOUSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
	CL. GUICHARD....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
<i>Professeurs</i>	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.....	Physique.
	CHARLES PEREZ...	Zoologie
	LÉON BERTRAND..	Géologie appliquée et géologie région.
	DANGEARD.....	Botanique.
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
	MONTEL.....	Mathématiques générales.
	MAURAIN.....	Physique du Globe.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	WINTREBERT.....	Anatomie et physiologie comparées.
	HIEROUARD.....	Zoologie.
	RÉMY PERRIER...	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
	PORTIER.....	Physiologie.
	BLAISE.....	Chimie organique.
	PECHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	GUILLET.....	Physique.

Secrétaire..... D. TOMBECK.



A

MONSIEUR MARCEL DELÉPINE,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Hommage de respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES

SUR LES

ALCOYLGLYCÉRINES

INTRODUCTION

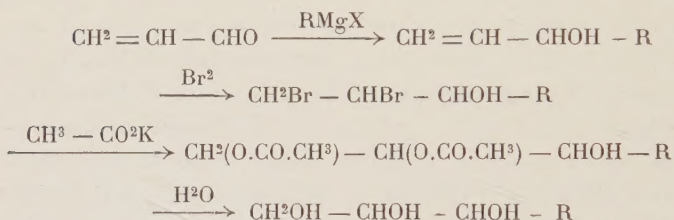
La glycérine proprement dite a suscité de nombreux et importants travaux ; il n'en est pas de même des triols homologues dont l'histoire est fort incomplète. Cela tient évidemment à ce que la glycérine est un produit courant de la grande industrie, tandis que ses homologues n'ont pu être obtenus jusqu'ici qu'au prix de manipulations de laboratoire longues et dispendieuses ; le nombre en est d'ailleurs très restreint. En série acyclique, les glycérines monoalcoylées en α connues jusqu'ici sont : la méthylglycérine, $\text{CH}^3.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CH}^2\text{OH}$ et l'éthylglycérine $\text{C}^2\text{H}^5.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CH}^2\text{OH}$. Il existe encore quelques autres triols, mais dans la plupart, les groupements fonctionnels alcool n'y sont pas voisins les uns des autres ; à mon avis, de tels composés ne peuvent être considérés comme de véritables homologues de la glycérine : la contiguïté des fonctions implique en effet des réactions que l'on ne retrouverait pas dans des homologues quelconques.

Le présent travail a pour but d'élargir le champ de nos connaissances sur les homologues immédiats de formule générale $\text{R}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CH}^2\text{OH}$. La voie que j'ai suivie, appliquée aux quatre premiers termes de la série, nécessite encore plusieurs opérations successives ; elle présente cependant des avantages incontestables sur les modes de forma-

tion proposés jusqu'ici, entre autres, un rendement moyen de 60 o/o de la quantité théorique à partir des vinylalcoylcarbinols qui servent de matière première.

La méthode consiste à condenser les composés organomagnésiens avec l'acroléine devenue si accessible à la suite des travaux de M. Moureu et de ses élèves ⁽¹⁾, ce qui conduit aux alcools secondaires non saturés de la forme $R.CHOH.CH=CH^2$. Par fixation d'une molécule de brome sur la double liaison, on passe aisément aux dibromhydrines des alcoylglycérines. Ces dernières s'obtiennent alors en transformant intermédiairement les dibromhydrines en diacétines, que l'on hydrolyse en milieu aqueux et sous pression ou, plus simplement, que l'on alcoolyse par l'alcool méthylique.

Le schéma suivant rend compte de ces différents stades :



De l'ensemble de ces réactions découle dès lors aisément la marche suivie dans ce travail : les alcools non saturés $R-CHOH-CH=CH^2$ ou vinylalcoylcarbinols étant eux-mêmes peu connus ont été étudiés plus complètement dans une première partie, où l'on expose leurs préparations et leurs propriétés principales, puis, le passage aux bromhydrines, aux acétines et enfin aux glycérines.

Dans une seconde partie, j'étudie quelques éthers minéraux et organiques des alcoylglycérines, ainsi que les épi-

(1) CH. MOUREU, A. LEPAPE, CH. DUFRAISSE et P. ROBIN, *C. R.*, 1919, t. CLXIX, pp. 621, 705, 885, 1068, etc.

bromhydrines du type $R - CH - CH - CH^2Br$; j'y ai ajouté



les diverses réactions d'identification de ces triols, comparées aux transformations correspondantes effectuées parallèlement sur la glycérine ordinaire.

L'étude de la réaction des composés organo-magnésiens alcoylés ou arylés sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine a été poussée assez loin et fait l'objet de la troisième partie : le produit principal de la condensation (dibromhydrine 1,3) a été caractérisé, soit par transformation en amino-alcools, soit par détermination des composés qui prennent naissance par oxydation chromique.

La quatrième partie de ce travail a trait à l'action de l'acide formique sur l'éthylglycérine. La décomposition du mélange des formines ainsi obtenues conduit aux éthers formiques de deux alcools isomères $C^5H^{10}O$. Par saponification, on passe aux alcools eux-mêmes, dont l'un, $C^2H^5 - CH = CH - CH^2OH$, l'alcool β -éthylallylique, permet de préparer par oxydation ménagée l'aldéhyde correspondant.

Enfin, un des chapitres les plus intéressants de l'histoire de la glycérine ordinaire est certainement sa transformation en acroléine : il y avait lieu de se demander si la déshydratation des alcoylglycérines conduirait directement aux alcoylacroléines $R.CH = CH - CHO$. Ce résultat eût été fort important, car on est encore à la recherche d'une méthode générale de préparation de ces aldéhydes éthyléniques non substitués en α , à partir du terme en C^5 . La déshydratation de l'éthylglycérine ne s'oriente pas de cette manière, et j'expose dans une cinquième partie comment j'ai pu caractériser les principaux produits du mélange extrêmement complexe issu de cette opération.

Avant d'entrer dans les détails de cette présentation, je tiens à témoigner à M. le Professeur Delépine ma très

vive et très profonde reconnaissance. Ce bon Maître qui travaille quotidiennement au milieu de ses disciples leur communique immanquablement l'ardeur dans la recherche, et ce m'est une véritable joie, autant qu'un agréable devoir, de le remercier ici de l'affectueux intérêt avec lequel il a suivi l'exécution de ce travail.

Mes premiers pas en chimie organique furent guidés par M. le Professeur agrégé A. Valeur : il sait l'inaltérable affection que je lui garde.

PREMIÈRE PARTIE

SYNTHÈSE DES ALCOYLGLYCÉRINES

Les grandes lignes du procédé mis en œuvre viennent d'être relatées dans l'introduction. Dans le premier chapitre, je décris la préparation des vinylalcoylcarbinols, de leurs allophanates et le dédoublement du vinylbutylcarbinol en ses inverses optiques. Il était intéressant de montrer à quel terme s'arrêterait pratiquement la condensation de l'acroléine avec les organo-magnésiens : l'iodure de nonyle-magnésium donne des traces de vinylnonylcarbinol à côté de divers produits qui ont été caractérisés ; la description de cet essai forme le second chapitre. Le troisième comprend la bromuration des alcools non saturés obtenus et l'acétination des dérivés bibromés ainsi formés. Le passage des acétines aux glycérines est étudié dans le dernier chapitre.

CHAPITRE PREMIER

I. — Vinylalcoylcarbinols.

Le vinylméthylcarbinol a déjà été obtenu par Wohl et Losanitsch ⁽¹⁾, par condensation vers 0°, d'un excès d'acroléine (1 mol. 2) avec 1 molécule d'iodure de méthyle-magnésium.

Trois auteurs ont préparé le vinyléthylcarbinol : Wagner ⁽²⁾

⁽¹⁾ A. WOHL et M. S. LOSANITSCH, *Ber.*, 1908, t. XLI, p. 3621.

⁽²⁾ G. WAGNER, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1884, t. XVI, p. 319 ; *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, 1884, t. XLII, p. 330.

condensa l'acroléine avec le zinc éthyle ; plus tard, Kohler ⁽¹⁾ utilisa le bromure d'éthyle-magnésium dans la proportion de 1 mol. 8 de ce composé pour 1 molécule d'acroléine (rendement 80 o/o en alcool bouillant entre 114° et 116°) et signala le premier la présence d'un résidu coloré qui serait « probablement un produit de polymérisation de l'alcool, car il perd de l'eau par distillation ». Enfin, M. Lespieau ⁽²⁾ a répété l'expérience précédente, mais « avec des rendements pas très élevés ».

J'ai utilisé la voie suivie par Wohl et Losanitsch d'une part, par Kohler et Lespieau d'autre part.

L'acroléine employée à la condensation était chaque fois fraîchement distillée : on recevait la fraction bouillant entre 52 et 54° dans un récipient bien sec renfermant 1 g. de pyrogallol pour 1.000 d'acroléine distillée, ce qui d'après les travaux de MM. Moureu et Dufraisse suffit à la conserver inaltérée ⁽³⁾.

En ce qui concerne les proportions respectives de magnésium et d'acroléine à mettre en œuvre pour obtenir le rendement le plus élevé en vinylalcoylcarbinol, j'ai effectué plusieurs expériences résumées dans le tableau suivant : ces condensations furent faites avec le bromure d'éthyle-magnésium, et les quantités de magnésium et d'acroléine sont rapportées à 100 g. de vinyléthylcarbinol obtenu :

	Magnésium.	Acroléine.	Rendement par rapport à l'acroléine.
I.	92 g. (corresp. à 1 mol. 85 d'organomagnésien).	115 g. (1 mol.)	57,4 o/o
II.	78 g. (1 mol. 2)	150 g. (1 mol.)	43,4
III.	60 g. (1 mol.)	140 g. (1 mol.)	45,8
IV.	89 g. (1 mol.)	248 g. (1 mol. 2)	26,0

⁽¹⁾ E. P. KOHLER, *Am. chem. Journ.*, 1907, t. XXXVIII, p. 525.

⁽²⁾ R. LESPIEAU, *C. R.*, 1911, t. CLII, p. 880.

⁽³⁾ J. BAUDRENHEIN a tout récemment préparé le vinylméthylcarbinol (*Bull. Soc. chim. Belg.*, 1922, t. XXXI, p. 160) et le rendement s'élève à 52 o/o quand la condensation est effectuée avec de l'acroléine stabilisée à l'hydroquinone (1 g. par molécule) ; il n'est que de 25 o/o environ avec l'acroléine non stabilisée.

Ce tableau montre clairement (le rendement de l'expérience II effectuée une seule fois étant supposé par défaut) que l'utilisation de l'acroléine est d'autant meilleure que la quantité de composé organo-magnésien introduite en réaction est plus élevée. Du point de vue économique cependant, il importe d'observer qu'entre les condensations effectuées suivant I et III, il y a une différence de 25 g. d'acroléine dans un sens et de 32 g. de magnésium en sens contraire ; or, à cette quantité de métal correspond 145 g. de bromure d'éthyle dans la préparation de l'organo-magnésien, sans compter une plus forte proportion d'éther anhydre.

Pratiquement, pour préparer les grandes quantités de vinyléthylcarbinol qui furent nécessaires au cours de ce travail, j'ai condensé les composants *molécule à molécule* et dépassé largement dans les dernières opérations le rendement indiqué.

Mais pour arriver à de bons résultats, il est indispensable de tenir compte des remarques suivantes :

1^o Surtout pour les deux premiers termes de la série, la réaction est fortement exothermique : plus la condensation est effectuée à basse température, plus le rendement est élevé ; un refroidissement insuffisant conduit à des produits indistillables à la pression ordinaire. L'opération a été conduite dans un mélange de glace et de sel ; l'addition d'acroléine en solution dans au moins deux fois son volume d'éther anhydre a été faite très lentement, surtout au début ; enfin, pour assurer un refroidissement uniforme de toute la masse, on agite mécaniquement le magnésien pendant toute la durée de la condensation.

Kohler accuse pour l'expérience I, un rendement de 80 o/o que je n'ai jamais atteint : il est vrai que l'acroléine qu'il employait avait été préparée par déshydratation de la glycérine au moyen de l'anhydride borique et le produit que j'ai utilisé par déshydratation au bisulfate ; mais, comme les impuretés acides de l'acroléine ont été éliminées par agita-

tion avec du bicarbonate de sodium, impuretés qui seraient également nocives pour le vinylalcoylcarbinol formé, comme nous le verrons dans la remarque suivante, il faut sans doute rapporter cet insuccès à un refroidissement insuffisamment énergique des produits en réaction. La répétition de l'expérience de Kohler a d'ailleurs été effectuée tout au début de ces recherches. J'ajoute cependant que M. Lespieau n'a guère été plus heureux.

2° La décomposition du complexe est effectuée dans la glace, 24 heures après la condensation, d'abord avec la quantité théorique d'eau, et l'on termine par l'addition de la proportion d'acide nécessaire à la salification de la magnésie. La solution étherée décantée est lavée à l'eau, puis à la soude très diluée, puis de nouveau à l'eau; si l'on n'élimine pas toute trace d'acide, la solution étherée brunit fortement dans l'espace de quelques heures, et il y a production plus abondante d'un produit indistillable à la pression atmosphérique, au détriment du rendement en alcool. C'est pour cette raison sans doute que Wohl et Losanitsch dissolvaient la magnésie dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

3° La solution étherée est séchée sur sulfate de sodium anhydre et l'on procède à l'élimination du solvant. Cette distillation doit être effectuée au moyen d'un rectificateur très efficace; j'ai utilisé à cet effet une colonne Lebel à 5 éléments au moins. Dans une des premières expériences, où l'éther avait été éliminé sans précautions spéciales, il était resté 59 g. de vinyléthylcarbinol; par une nouvelle rectification du distillat au moyen d'une colonne, on a retrouvé 28 g. de l'alcool, correspondant donc à un entraînement de près de 50 o/o de la quantité recueillie primitivement.

4° Il est préférable de rectifier une première fois dans le vide le produit de la réaction. A côté de l'alcool non saturé attendu, il se forme en effet dans tous les cas des produits visqueux distillant à peu près, dans un vide d'une dizaine de millimètres, à la même température que l'alcool à la pression

ordinaire; or, la distillation du produit brut à la pression ordinaire s'accompagne vers la fin de déshydratation de ces fractions à point d'ébullition élevé.

La fraction recueillie dans un récipient bien refroidi est soumise à une seconde rectification qui peut alors être faite à la pression atmosphérique. Il est même bon de la sécher au préalable sur un peu de baryte anhydre, car les alcools retiennent énergiquement de l'eau. Wohl et Losanitsch l'ont observé pour le vinylméthylcarbinol; récemment M. Baudrenghien, étudiant la courbe de viscosité des mélanges d'eau et de ce même alcool a établi l'existence d'un hydrate à 4 H²O. MM. Locquin et Sung Wouseng ⁽¹⁾ signalent le même phénomène chez les dialcoylvinylcarbinols.

Les opérations étant ainsi conduites, les rendements suivants peuvent être atteints :

Vinylméthylcarbinol	29 0/0	Eb. 94- 96°
Vinyléthylcarbinol	48 à 50	114-118°
Vinylpropylcarbinol	40,7	133-134°
Vinylbutylcarbinol	35	153-156°

II. — Fractions supérieures.

Il s'agit des produits ne distillant pas à la pression ordinaire dans la préparation des vinylalcoylcarbinols et dont il vient d'être question dans la 4^e remarque. Ces résidus se produisent toujours en plus ou moins grande abondance : une partie distille dans un vide moyen de 10 à 20 mm., et il reste encore une fraction assez importante qui se prend en masse résineuse, cassante, par refroidissement.

M. Baudrenghien a observé un phénomène analogue dans la préparation du vinylméthylcarbinol; le résidu a l'aspect et la consistance de cire à cacheter et se laisse fractionner

(1) R. LOCQUIN et SUNG WOUSENG. *C. R.*, 1922, t. CLXXIV, p. 1552.

dans le vide en plusieurs produits. Il ajoute que ce résidu est minime quand la condensation est effectuée avec de l'acroléine stabilisée à l'hydroquinone.

Les essais de détermination de leur constitution ont porté sur les produits de queue de la préparation du vinyléthylcarbinol rectifiés plusieurs fois et distillant entre 142° et 144° sous 18 mm.

Sans entrer dans le détail des constitutions imaginées (acétal formé par condensation de l'acroléine avec le vinylalcoylcarbinol obtenu ⁽¹⁾, condensation de l'organo-magnésien avec l'aldol de l'acroléine, fixation sur le composé déjà formé d'une molécule de magnésien à l'endroit de la double liaison ⁽²⁾) aucune d'elles ne peut expliquer à la fois l'ensemble des résultats des expériences effectuées sur le produit. La dernière hypothèse doit d'ailleurs être écartée, car les produits décolorent le permanganate en solution alcaline et la solution chloroformique de brome, indices certains de la présence d'une double liaison au moins.

L'analyse élémentaire donne des chiffres très voisins d'un polymère du vinyléthylcarbinol et la cryoscopie permettrait de penser qu'il s'agit d'un trimère; par acétylation, on obtient un dérivé contenant 44,75 o/o d'acide acétique et par benzylation, le dérivé obtenu titre 40,8 o/o en acide benzoïque; dans l'oxydation chromique, on a mis en évidence la formation d'acide butyrique en quantité importante, d'acide propionique et d'acide acétique.

Kohler avait le premier attiré l'attention sur ces produits qu'il n'étudia pas plus avant et songea à des produits de polymérisation de l'alcool.

Dans la préparation du vinylisobutylcarbinol, $C^7H^{14}O$, M. Douris ⁽³⁾ a également isolé un produit de queue pour

(1) Voir H. PARISSELLE, *Ann. Chim. Phys*, 8^e série, 1911, t. XXIV; p. 319: préparation du butène-1-ol-4.

(2) Voir R. LESPIEAU, *C. R.*, 1921, t. CLXXII, p. 1236: action du propylène dibromé-2-3 sur le bromure d'isopropyle-magnésium.

(3) R. DOURIS, thèse Dr ès sciences, 1913, p. 35.

lequel l'analyse conduit approximativement à la formule $C^{10}H^{18}O^2$ où deux molécules d'acroléine entreraient en jeu.

Quoi qu'il en soit, la détermination de la constitution de ces fractions est un problème extrêmement complexe dont la solution reste à trouver : elles doivent être formées de plusieurs substances, car après une série très laborieuse de rectifications sur les produits fournis par plusieurs autres opérations, on a obtenu à l'analyse pour la fraction distillant entre 132 et 138° sous 13 mm. des chiffres voisins, mais assez différents de ceux trouvés la première fois pour la composition d'un polymère de l'alcool préparé.

III. — Allophanates.

La phényluréthane du vinylbutylcarbinol est liquide et ne cristallise pas dans le chlorure de méthyle bouillant, non plus que par séjour prolongé en un endroit frais. Je me suis alors adressé aux allophanates pour obtenir des combinaisons cristallisées des vinylalcoylcarbinols : ils se font avec la plus grande facilité en suivant les indications données par M. Béhal ⁽¹⁾.

Dans aucun cas, la présence d'uréthane n'a pu être mise en évidence, et ce fait confirme l'hypothèse émise par M. Béhal : il n'y aurait pas action successive sur l'alcool de deux molécules d'acide cyanique, mais plutôt réaction directe entre l'alcool et l'acide dicyanique au moment de la formation de ce dernier.

IV. — Dédoublément du vinylbutylcarbinol en ses inverses optiques.

Pour cet essai, on a transformé l'alcool en éther phtalique acide que l'on a combiné à la strychnine. Le sel alcaloïdique

(1) A. BÉHAL. *Bull. Soc. Chim*, 4^e série, 1919, t. XXV, p. 473.

est soumis à la cristallisation fractionnée dans l'acétone. Des sels isolés, on fait retour aux phtalates acides par addition d'ammoniaque à la solution des sels dans de l'alcool faible, puis après séparation de la strychnine par acidification avec de l'acide chlorhydrique. On saponifie par la potasse les éthers acides et entraîne à la vapeur les alcools optiquement actifs ; il suffit d'extraire les distillats à l'éther et d'éliminer le solvant.

Cette opération de dédoublement a été facilitée par le fait qu'à la troisième recristallisation du sel le moins soluble, celui-ci possédait un pouvoir rotatoire sensiblement constant : le retour à l'alcool actif a permis de déterminer le pouvoir rotatoire absolu de l'isomère lévogyre. Au moyen de cette donnée, il est facile de calculer les proportions d'alcool dextrogyre et de racémique contenus dans la solution obtenue à partir du sel le plus soluble.

Pickard et Kenyon ⁽¹⁾ ont, par cette méthode dédoublé un grand nombre d'alcools secondaires de la forme $R\text{-CHOH-R'}$ et ont isolé des quantités appréciables des deux énanthiomorphes : les alcools correspondant aux sels les plus solubles étaient transformés en éthers succiniques, puis en succinates d'alcoyle et d'un autre alcaloïde que l'on faisait cristalliser.

Ces transformations ont nécessité la mise en œuvre de proportions de produits que je n'aurais pu avoir à ma disposition : c'est ainsi que pour dédoubler le méthyléthylcarbinol, ils ont employé 965 g. de phtalate acide d'isobutyle et 1738 g. de brucine.

(1) R. H. PICKARD et J. KENYON. *Chem. Soc.*, 1911, t. XCIX, p. 45 ; 1912, t. CI, pp. 620 et 1427 ; 1913, t. CIII, p. 1923 ; 1914, t. CV, pp. 830 et 1115.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. - Vinylalcoylcarbinols.

- 1° *Vinylméthylcarbinol, butène-1-ol-3*, C^4H^8O
ou $CH^2=CH.CHOH.CH^3$.

On condense 156 g. d'acroléine avec de l'iodure de méthylmagnésium préparé à partir de 80 g. de magnésium et 500 g. d'iodure de méthyle, soit dans les proportions : 1 molécule d'acroléine pour 1 mol. 2 de magnésien. En suivant la technique indiquée, on isole 58 g. de buténol, Eb. = 94-96° (29 0/0 du rendement théorique) et 15 g. de produit bouillant entre 130 et 170° sous 13 mm. Les constantes physiques des vinylalcoylcarbinols préparés sont réunies plus loin.

- 2° *Vinyléthylcarbinol, pentène-1-ol-3*, $C^5H^{10}O$
ou $CH^2=CH.CHOH.C^2H^5$.

Les essais ont surtout porté sur la préparation de ce composé pour lequel on obtient les meilleurs rendements, et c'est au cours de ces nombreuses préparations qu'ont été faites les remarques qui précèdent.

Je ne citerai que la dernière opération, la plus avantageuse, effectuée entre 2 molécules d'acroléine (112 g.) et 2 molécules de bromure d'éthyle-magnésium (48 g. Mg et 230 g. C^2H^5Br), condensation qui a donné 84 g. de vinyléthylcarbinol bouillant vers 37° sous 20 mm. ou entre 114° et 118° à la pression ordinaire, la majeure partie à 116°; la quantité isolée correspond à 48,8 0/0 du rendement théorique.

Dans tous les cas, on isole du produit de queue une fraction bouillant entre 146 et 150° sous 22 mm. ou entre 136 et 144° sous 13 mm., ou entre 140 et 150° sous 27 mm. (Voir plus loin § II).

3° *Vinylpropylcarbinol, hexène-1-ol-3*, $C^6H^{12}O$
ou $CH^2=CH.CHOH.C^3H^7$.

76 g. d'acroléine sont condensés avec un magnésien formé à partir de 39 g. de magnésium et 200 gr. de bromure de propyle normal, soit donc en proportions de 1 molécule du premier pour 1 mol. 2 du second; on recueille finalement : 55 g. de *vinylpropylcarbinol* bouillant à 133-134° (40,7 o/o de la quantité théorique) et le produit de queue entre 155 et 168° sous 13 mm.

Analyse :

Subst. :	0 g. 1868 ;	CO ₂ , 0 g. 4893 ;	H ₂ O, 0 g. 2077
Trouvé o/o :	C, 71,43	H, 12,40.	
Calculé o/o :	C, 71,93	H, 12,08	pour $C^6H^{12}O$.

Les constantes physiques ont été déterminées sur une fraction passant exactement à 133°5.

4° *Vinylbutylcarbinol, heptène-1-ol-3*, $C^7H^{14}O$
ou $CH^2=CH.CHOH.C^4H^9$.

On condense 155 g. 5 d'acroléine avec un magnésien formé à partir de 80 g. de Mg et 465 g. de bromure de butyle normal, soit 1 molécule du premier pour 1 mol. 2 du second, et recueille (1) 110 g. de *vinylbutylcarbinol* bouillant à 153-156° (35 o/o de la quantité théorique).

Le résidu distillé dans le vide abandonne 28 g. passant entre 175 et 220° sous 20 mm. et il reste 34 g. d'une masse brunâtre amorphe se solidifiant par refroidissement.

(1) Il est bon de signaler que le bromure de butyle commercial employé contenait une certaine proportion d'alcool butylique non éthérifié : dans la rectification du produit de la réaction, on a recueilli 20 g. de liquide bouillant avant 153°. Après plusieurs tours, on a isolé environ 5 g. d'alcool butylique (Eb. = 116-118°) caractérisé par sa densité et sa transformation en acétate de butyle. Le même phénomène s'est reproduit dans une seconde expérience.

*Analyse :*Subst. : 0 g. 2040 ; CO₂, 0 g. 5478 ; H₂O, 0 g. 2254

Trouvé o/o : C, 73,23 H, 12,37.

Calculé o/o : C, 73,61 H, 12,36 pour C⁷H¹⁴O.

Les constantes physiques furent déterminées sur une fraction distillant entre 153°,5 et 154°.

Cryoscopie :

a) Benzène comme solvant (F. 502) : 26 g. 883.

Substance	Concentration o/o	Abaissement	Poids moléculaire
0,4832	1,79	0°70	125,3
0,7797	2,90	1,07	132,8
1,0967	4,08	1,42	140,7

On sait qu'avec les composés à fonction alcool et en employant le benzène comme solvant, il faut ramener à la concentration nulle : on obtient ainsi la valeur 113,3 au lieu de 114 calculé.

b) Bromure d'éthylène comme solvant : 65 g. 583.

Substance	Concentration o/o	Abaissement	Poids moléculaire
0,6396	0,97	0°90	128,2
0,9174	1,39	1,25	132,3

Pour la concentration nulle, le poids moléculaire serait de 119,5 : l'accord est moins bon.

5° Principales constantes physiques des vinylalcoylcarbinols

J'ai réuni ci contre les résultats indiqués par les auteurs antérieurement à ce travail et les mesures que j'ai effectuées.

Le calcul d'erreurs montre que les déterminations effectuées au cours de ce travail sont connues : les densités avec trois décimales exactes, et les indices de réfraction (appareil Pulfrich) avec quatre ; les chiffres incertains sont imprimés en caractères italiques plus petits.

L'extrapolation des valeurs de la densité ou de l'indice de

	Eb.	Densités	Indices de réfraction	Pouvoir réfringent moléculaire (1)		
				trouvé	calculé (B.)	calculé (R. E.)
Vinylméthylcarbinol .	96-97° (2) 97° 4-97° 5 sous 763 ^{mm} , 6 (3) 94-96°	$D_4^0 = 0,8482$ (3) $D_4^{22} = 0,8539$ $D_4^0 = 0,8568$	$N_D^{20} = 1,412746(3)$ $N_D^{26,5} = 1,40871$	21,57 (3) 21,38	21,64	21,73
Vinyléthylcarbinol .	114°-114° 5 (4) 114-116° (5) 37° sous 20 mm.	$D_0^0 = 0,856$ (4) $D_4^0 = 0,8568$ $D_4^{22} = 0,8395$	$N_D^{27,5} = 1,41825$	25,96	26,24	26,34
Vinylpropylcarbinol .	133° 5-134°	$D_4^0 = 0,8514$	$N_D^{26} = 1,42155$	30,52	30,84	30,96
Vinylbutylcarbinol .	153° 5-154°	$D_4^0 = 0,8523$	$N_D^{24} = 1,42755$	35,13	35,45	35,58

(1) On a indiqué les valeurs calculées, soit au moyen des chiffres de Brühl reproduits dans le Memento du chimiste de MM. Haller et Girard, soit en utilisant les chiffres différents de Roth et Eisenlohr, d'où les indications abrégées (B) et (R. E.).

(2) A. WOHL et M. S. LOS'NITSCH (*loc. cit.*).

(3) J. BAUDRENGHIEN (*loc. cit.*).

(4) G. WAGNER (*loc. cit.*).

(5) E. P. KOHLER (*loc. cit.*).

réfraction pour le calcul du pouvoir réfringent moléculaire lorsque l'une de ces valeurs n'a pas été prise à deux températures différentes, a été faite en se servant des corrections indiquées par Perkin, Knops et Falk et tirées du livre de Roth et Eisenlohr (1), soit : 0,00093 pour un changement de température de 1° dans la densité (moyenne des valeurs sur 39 corps différents) et 0,00045 pour la même variation dans l'indice de réfraction (moyenne sur 26 de ces corps).

Remarques. — a) Les points d'ébullition ne sont guère inférieurs que d'un à deux degrés aux constantes des alcools saturés correspondants : le méthyléthylcarbinol bout à 99°, le diéthylcarbinol à 116°,5 et l'éthylpropylcarbinol à 135°.

b) On observera qu'il n'y a dans aucun cas exaltation du pouvoir réfringent moléculaire expérimental sur la même constante calculée.

c) Les différences trouvées pour le CH^2 sont : 4,58, 4,56, 4,61, soit en moyenne 4,58, et les valeurs de cet incrément indiquées par les physiciens sont : 4,603 par Brühl et 4,618 par Roth et Eisenlohr.

II. — Fractions supérieures.

1° Fractionnement du produit distillant dans le vide et retiré de la préparation du vinyléthylcarbinol.

92 g. de liquide à saveur amère, assez brûlante, fortement camphrée, complètement insoluble dans l'eau et provenant de plusieurs préparations sont soumis à un fractionnement de 5 tours. Sous 18 mm., on recueille finalement : 10 g. au-dessous de 140°, 13 g. de 140° à 142°, 30 g. de 142° à 144°, 18 g. de 144° à 146°, 10 g. de 146° à 156° ; les deuxième et troisième fractions sont incolores, la quatrième à peine

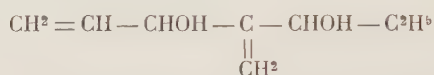
(1) Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig, 1911.

teintée en jaune, la cinquième un peu plus colorée; toutes réduisent le permanganate en solution alcaline.

La détermination des densités et des indices de réfraction montre que l'on a affaire à un corps pur ou à un mélange de stéréoisomères passant entre 140^0 et 146^0 sous 18 mm. :

Fraction	140-142 ⁰	$D_4^{22} = 0,935$	$N_D^{21} = 1,4563$
—	142-144	$D_4^{23} = 0,935$	$N_D^{21} = 1,4553$
—	144-146	$D_4^{23} = 0,936$	$N_D^{25} = 1,4553$

Les chiffres calculés et trouvés pour le pouvoir réfringent moléculaire seraient en parfait accord pour le composé $C^8H^{14}O^2$:



résultant de l'action du bromure d'éthyle-magnésium sur l'aldol de l'acroléine :

R. M. trouvé : 41,29 ; Calculé (B) : 41,17 ; (R. E.) : 41,26.

2° Analyses.

Elles ont été effectuées sur la fraction 142-144⁰ sous 18 mm., la plus importante :

	Substance	CO ²	H ² O
I	0,3237	0,8218	0,3374
II	0,3054	0,7784	0,3172
III	0,2417	0,6129	0,2474
	I	II	III
C o/o	69,23	69,51	69,15
H o/o	11,66	11,63	11,46

Le diol précédent $C^8H^{14}O^2$ a une composition centésimale trop éloignée :

C o/o.	67,6	H o/o.	9,85
----------------	------	----------------	------

Le désaccord est encore plus prononcé par comparaison avec les chiffres que donnerait un acétal de l'acroléine.

Ces analyses correspondraient mieux à un polymère du vinyléthylcarbinol ($C^5H^{10}O$) $_n$ qui donnerait théoriquement :

C o/o. . . .	69,7	H o/o. . . .	11,71
--------------	------	--------------	-------

Ajoutons que des produits provenant d'autres préparations de vinyléthylcarbinol se sont laissé fractionner beaucoup plus difficilement et que l'analyse a fourni les chiffres suivants pour la fraction principale 132-138° sous 13 mm. :

	Substance	CO ²	H ² O
I	0,2110	0,5303	0,2044
II	0,1980	0,4992	0,1923
	I	II	
C o/o	68,54	68,69	
H o/o	10,76	10,79	

La composition des produits est donc différente d'une opération à une autre.

3° Cryoscopie.

a) Benzène comme solvant :

Benzène	Substance	Conc. o/o	Abaissement	Poids moléculaire
22,056	0,5695	2,58	0°44	287
28,145	0,8904	3,16	0,54	286
28,145	1,4434	5,12	0,75	334
22,056	2,1647	9,81	1,16	418

La construction de la courbe donne à l'origine un poids moléculaire de 240 : calculé pour un trimère du vinyléthylcarbinol, 258, et pour l'acétal acroléinique du vinyléthylcarbinol, 210.

b) Bromure d'éthylène comme solvant : 58 g. 122 :

Substance	Conc. o/o	Abaissement	Poids moléculaire
1,054	1,81	0°79	272,6
1,539	2,64	1,04	302

Pour la concentration nulle, le poids moléculaire trouvé 210 est juste celui de l'acétal, mais nous avons vu que les résultats de l'analyse s'écartent trop des chiffres théoriques pour admettre cette constitution.

4° Acétylation.

5 g. du produit sont additionnés de 15 g. d'anhydride acétique et de 1 g. d'acétate de sodium fondu et l'on maintient ce mélange au bain d'huile entre 165° et 175° pendant 10 heures. On distille à sec dans le vide pour séparer le sel, puis rectifie d'abord à la pression ordinaire, ensuite dans le vide ; après élimination de l'acide acétique et de l'anhydride en excès, on recueille 5 g. 50 d'un liquide distillant à 148-150° sous 20 mm. que l'on maintient plusieurs jours dans le vide sur de la chaux pour éliminer toute trace d'anhydride acétique.

Analyse.

	Substance	KOH alc. N.	Ac. acétique o/o
I	0,4150	3 cm ³ 1	44,8
II	0,4638	3 cm ³ 45	44,7

Un polymère du vinyléthylcarbinol fixant une molécule d'acide acétique par molécule d'alcool titrerait 46,8 o/o d'acide acétique ; le diol envisagé plus haut titrerait 32,6 o/o s'il était monoacétylé et 53,1 o/o s'il était diacétylé ; quant à l'acétal qui pourrait échanger ses alcoyles contre des acétyles — Claissen ⁽¹⁾ a montré en effet que dans l'acétal ordinaire maintenu 3 heures à 150° avec de l'anhydride acétique, il y a échange entre un éthyle et un acétyle — l'accord est encore moins bon : 32 o/o pour un monoacétylé et 75 o/o pour un diacétylé. Ces deux dernières hypothèses semblent devoir être définitivement écartées.

(1) L. CLAISEN, *Ber.*, 1898, t. XXXI, p. 1018.

5° *Benzoylation.*

Dans 5 g. de produit mêlé à 65 cm³ de soude à 10 o/o, le mélange étant agité mécaniquement, on verse peu à peu 15 g. de chlorure de benzoyle (méthode Schotten-Baumann). La température s'élève d'une vingtaine de degrés; après addition de 200 cm³ de soude à 2 o/o, une huile de densité supérieure à celle de la solution se sépare. On la recueille, épuise la solution à l'éther, sèche le tout sur sulfate de sodium anhydre et élimine le solvant, puis rectifie dans le vide : sous 10 mm., on recueille vers 180°, 2 g. d'un liquide jaunâtre.

Analyse.

	Substance	KOH alc. N.	Ac. benzoïque o/o
I	0,4588	3 cm ³	39,8
II. . . .	0,9190	6 cm ³ 2	40,8

Le chiffre théorique pour un dérivé benzoylé du vinyl-éthylcarbinol serait 64,2 o/o.

6° *Oxydation.*

4 g. de substance sont agités avec la solution suivante : bichromate de sodium, 15 g., acide sulfurique, 20 g. et eau 200 g. Après 36 heures la coloration du mélange est encore nettement brune; on le porte alors 2 heures au bain-marie bouillant et le gaz qui se dégage trouble abondamment l'eau de baryte. Au bout de ce temps, la liqueur est entièrement réduite. On ajoute encore 100 cm³ de solution chromique, 300 cm³ d'eau et distille en séparant 5 fractions.

Le titre acidimétrique de chacune d'elles est déterminé après les avoir filtrées sur papier mouillé pour séparer quelques gouttelettes huileuses entraînées :

Fractions	1	2	3	4	5
Volume recueilli en cm ³ .	69	104	92	92	88
Acidité en SO ⁴ H ² o/oo .	8,07	4,49	1,58	1,32	1,08

Pour la caractérisation des acides volatils formés, j'ai utilisé une méthode très ancienne de séparation fractionnée, due à Liebig, reprise par M. Guerbet ⁽¹⁾, que j'ai combinée à la méthode classique de Duclaux ⁽²⁾.

La moitié de chacune des fractions est saturée exactement par la soude ; on y ajoute l'autre moitié et distille en recueillant le distillat jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acide. 1, 2... donnent ainsi 1_a, 2_a...

Le résidu de la distillation est additionné d'un excès d'acide sulfurique et soumis également à la distillation jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acide volatil : on obtient ainsi 1_b, 2_b...

Pour caractériser les acides dans chacune des liqueurs, on les transforme en sels de baryum qu'on analyse. A cet effet, on neutralise les différentes fractions par de l'eau de baryte en excès ; l'excès de baryte est précipité par un courant de gaz carbonique, on fait bouillir, filtre et évapore la liqueur à

(1) M. GUERBET, *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, 1902, t. XXVII, p. 76.

(2) E. DUCLAUX, *Traité de microbiologie*, t. III, p. 385. Il sera fait très fréquemment appel à cette méthode physicochimique de détermination des acides volatils qui m'a rendu les plus grands services au cours de ce travail. Il est bon de faire remarquer que pour retrouver les courbes théoriques de Duclaux, il est essentiel de tenir compte de la proportion d'acide fixée par l'alcalinité du verre ou mieux d'opérer dans un ballon en verre bien neutre : en d'autres termes, si l'on dose d'une part l'acidité totale des 110 cm³ avant la distillation sur une partie aliquote de la liqueur ce qui correspond à N cm³ de solution alcaline et que, d'autre part, on détermine cette même valeur en additionnant les n cm³ de solution alcaline nécessaires à la neutralisation des 100 cm³ qui ont distillé et les n' cm³ exigés pour la neutralisation des 10 cm³ restant dans le ballon, on obtient un chiffre N' le plus souvent différent et < N.

Pour établir la courbe, on prend naturellement les points $\frac{100 n_1}{N'}$, $\frac{100 n_2}{N'}$..., n₁, n₂ représentant le nombre de cm³ de liqueur alcaline neutralisant les 10, 20... premiers cm³ distillés.

A noter enfin que les déterminations de Duclaux ont été faites au moyen de l'eau de chaux et du tournesol comme indicateur : en se servant de soude et de phtaléine, on retrouve à très peu près les mêmes valeurs (voir III^e partie : Oxydation du dibromo-1-2-pentanol-3).

sec. Après séchage du sel à 110° , on le pèse et effectue un dosage de baryum.

Les liquides filtrés provenant des analyses précédentes et contenant les acides libres peuvent être de nouveau fractionnés et donner des fractions $1a_1$, $1a_2$ correspondant à $1a$; $1b_1$ et $1b_2$ à $1b$, etc...

On peut également sur ces solutions, $1a_1$, $1a_2$, $1b_1$..., ce qui est plus rapide, effectuer des distillations sur 110 cm^3 , recueillant successivement 10 prises de 10 cm^3 dont on détermine le titre au moyen d'une solution alcaline : il suffit de calculer en centièmes les proportions d'acide contenues dans les 10, 20, 30... premiers cm^3 et de comparer aux chiffres ou aux courbes de Duclaux :

Fractions	Sel de Ba	SO^4Ba	Ba o/o
—	—	—	—
1a	0,8640	0,6656	45,29
2a	0,6796	0,5190	44,90
3a	0,2030	0,1550	44,89
4a	0,1697	0,1303	45,14
5a	0,1521	0,1202	46,50
1b	0,7202	0,5727	46,76
2b	0,6667	0,5373	47,38
3b	0,1632	0,1306	47,05
4b	0,1730	0,1420	48,26
5b	0,1440	0,1200	49,00

Théorie Ba o/o : Butyrate 44,05, Propionate 48,41, Acétate 53,73.

Ce premier fractionnement montre déjà que les trois acides correspondants sont probablement présents.

Le second fractionnement confirme cette manière de voir : sur les solutions séparées, on suit la méthode de Duclaux. Je ne rapporte ci-dessous que les résultats les plus voisins des chiffres théoriques :

Cm ³	$1a_1$	Acide butyrique	$1a_2$	Acide propionique	$3b_2$	Acide acétique
10	16,4	17,3	12,5	11,5	7,4	5,9
20	29,7	32,7	23,6	22,8	15,5	12,2
30	42,7	47	34,7	33,5	22,9	18,7
40	54,7	58,5	45,1	44	29,8	25,6
50	64,9	68,8	54,4	54	37,3	32,7
60	73,1	77,5	63,8	63,3	44,8	40,4
70	80,9	84,3	71,6	72,5	52,8	48,7
80	87,6	90,5	79,2	81	60,9	57,5
90	92,6	94,6	86,7	88,5	70,1	67,5
100	97,4	97,5	93,1	95	79,8	80,0

Je me suis en outre assuré que le sel de baryum de l'acide en C⁴ n'était pas le sel de l'acide crotonique (Ba o/o : 44,6) : il a été vérifié que celui-ci fixe quantitativement une molécule de brome alors que le sel isolé n'en absorbe pratiquement pas pendant le même temps.

De tous ces essais, il est prématuré de conclure à une constitution déterminée pour la partie distillant dans le vide de la préparation du vinyléthylcarbinol. S'il s'agit d'un trimère de cet alcool, il n'est pas commode d'en imaginer une structure telle que le corps s'acétyle, se benzoyle dans les proportions indiquées et donne par oxydation les acides acétique, propionique et surtout butyrique. Les résultats qui précèdent pourront cependant servir dans la suite à son édification.

III. — Allophanates. Phényluréthane du vinylbutylcarbinol.

1° Allophanate de vinylméthylcarbinol.



On dirige les vapeurs d'acide cyanique dans 5 g. de vinylméthylcarbinol : il y a prise en masse de la substance après absorption de 2 g. 5 d'acide cyanique (théorie 5 g. 9). On

lave le produit de la réaction à l'éther, indication donnée par M. Béhal pour séparer en général l'uréthane qui accompagne l'allophanate. L'éther étant évaporé, il reste un résidu qui, recristallisé dans l'alcool absolu, fond au même point que l'allophanate ; de plus, le produit résiduel après évaporation à sec de la liqueur mère de cristallisation présente également le même point de fusion ; enfin, le mélange de ces substances fond encore à la même température. Il ne s'est donc pas formé d'uréthane, et l'éther n'a dissous que de l'allophanate.

L'éther allophanique recristallisé dans l'alcool absolu se présente en fines aiguilles soyeuses, feutrées, parfois associées en macles, F. 151°-152°.

Dosage d'azote (Kjeldahl) (1) :

Subst., 0 g.	2397	SO ⁴ H ² 0,5N : 6 cm ³ ₁
Trouvé No/o :	17,8	Calculé o/o : 17,7 pour C ⁶ H ¹⁰ O ³ N ² .

2° *Allophanate de vinyléthylcarbinol.*

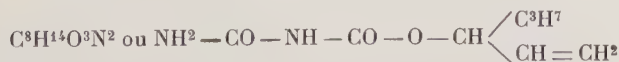


4 g. d'acide cyanique (il en faudrait 5 pour une réaction intégrale) sont absorbés par 5 g. de vinyléthylcarbinol. L'allophanate fond à 152°-153° (recristallisé dans l'alcool absolu). Il ne s'est pas formé d'uréthane, la remarque s'applique d'ailleurs à toute la série de ces éthers allophaniques.

Dosage d'azote :

Subst., 0 g.	1697	SO ⁴ H ² 0,1N : 19 cm ³ ₃
Trouvé No/o :	15,9	Calculé o/o : 16,2 pour C ⁷ H ¹² O ³ N ² .

3° *Allophanate de vinylpropylcarbinol.*



(1) Destruction par l'acide sulfurique 30 cm³ additionné de sulfate de potassium 20 g.

F. 139°5-140°.

Dosage d'azote :

Subst., o g.	2672	SO ⁴ H ² 0,5N :	5 cm ³ 7
Trouvé N o/o :	14,9	Calculé o/o :	15,05 pour C ⁸ H ¹⁴ O ³ N ²

4° *Allophanate de vinylbutylcarbinol.*



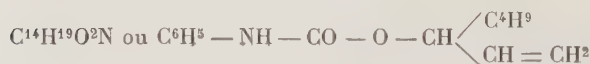
Dans 5 g. de vinylbutylcarbinol, on fait passer de l'acide cyanique entraîné par un courant lent de CO² : il se produit une opalescence manifeste après 2 heures, et l'augmentation de poids est de 2 g. 20 (théorie 3 g. 70) après 4 heures. Le lendemain, la masse caséeuse obtenue est délayée au mortier dans l'éther absolu ; on laisse en contact 24 heures, essore, lave à fond par le même solvant et fait recristalliser dans l'alcool absolu. On recueille successivement des lots de cristaux d'allophanates, A₁, A₂, A₃, A₄, tous F. à 156°5-157°. La partie soluble dans l'éther est également, après élimination du solvant, mise à cristalliser dans l'alcool absolu ; les fractions U₁, U₂, U₃ successivement obtenues présentent le même point de fusion, 156°5-157°. Un mélange de A₁, A₂ et U₁ fond à la même température.

Dosages d'azote :

	Substance	SO ⁴ H ² 0,1N	N o/o
A ₁	o g. 1912	19 cm ³ 75	14,4
U ₁	o g. 2108	21 cm ³ 8	14,4
	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ O ³ N ²		14

On remarquera que les points de fusion de ces quatre allophanates suivent la loi de l'alternance.

5° *Phénylaréthane du vinylbutylcarbinol.*



On chauffe 4 g. de vinylbutylcarbinol avec 4 g. d'isocyanate de phényle à 200°, pendant une heure, après laquelle le mélange ne sent plus l'odeur forte du carbanile. 10 cm³ d'éther de pétrole sont ajoutés après refroidissement et le liquide est filtré pour séparer les cristaux de diphenylurée.

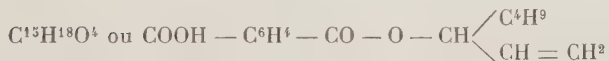
Après élimination du solvant et deux tours de rectification, on recueille 3 g. 30 de phényluréthane passant à 200°-202° sous 24 mm., ne cristallisant pas dans CH³Cl bouillant.

Dosage d'azote :

Subst., 0 g. 3033	SO ⁴ H ² 0,1N : 12 cm ³ 7
Trouvé No/o : 5,86	Calculé o/o : 6 pour C ¹⁴ H ¹⁹ O ² N.

IV. — Dédoublément du vinylbutylcarbinol en ses inverses optiques.

1° *Phtalate acide de vinylbutylcarbinol.*



On a suivi la méthode de M. Haller (1). 34 g. 2 de vinylbutylcarbinol et 44 g. 4 d'anhydride phtalique (proportions équimoléculaires) sont chauffés 15 heures au bain d'huile à 110°-120°, puis 5 heures à 190°-200°; le mélange cristallise par refroidissement. On le dissout dans une solution très diluée de carbonate de sodium (32 g. dans 2.000 cm³ d'eau) et l'on épuise soigneusement la solution à l'éther pour enlever l'alcool non combiné et le phtalate neutre qui pourrait se former. De cette solution étherée après élimination du solvant, on retire quelques grammes de vinylbutylcarbinol. Dans la solution alcaline on fait passer un violent courant d'air pour chasser complètement l'éther; on acidifie ensuite

(1) A. HALLER, *C. R.*, 1889, t. CVIII, p. 456.

par ClH et il se précipite une huile de densité supérieure à celle de la solution.

Après épuisement au chloroforme, séchage de la solution chloroformique et élimination du solvant, d'abord au bain-marie à la pression ordinaire, puis dans le vide, le résidu cristallise après 12 heures de repos au frais. Plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole (Eb. $< 65^{\circ}$) donnent finalement 19 g. 50 de phtalate acide dont le point de fusion est peu net (57° - 60°).

Analyse. — Titrage acidimétrique dans de l'alcool neutre avec l'alizarine sulfonée comme indicateur :

	Substance	NaOH 0,1N	P. M.
I. . . .	0 g. 2105	8 cm ³	263,1
II. . . .	0 g. 2330	8,85	263,2
	Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁸ O ⁴		262

2° *Phtalate de strychnine et de vinylbutylcarbinol.*

15 g. de phtalate acide de vinylbutylcarbinol dissous dans 25 cm³ de chloroforme sont mélangés à 19 g. 10 de strychnine dissous dans 100 cm³ du même solvant (proportions équimoléculaires); le chloroforme est distillé jusqu'à sirop épais que l'on solubilise vers 60° dans l'acétone ajoutée progressivement : 1.000 cm³ sont nécessaires.

Après 12 heures de repos au frais, cette solution acétonique dépose un lot de cristaux A qu'on recueille (9 g.) et remet à cristalliser dans l'acétone (450 cm³) comme précédemment. On obtient 4 g. 70 de cristaux B ($\alpha_D = -24^{\circ}15$ dans l'alcool à 95° , $c = 1,018$) et une recristallisation de ce lot dans 290 cm³ d'acétone donne 3 g. de C ($\alpha_D = -24^{\circ}23$, $c = 1,224$). Le pouvoir rotatoire est resté sensiblement constant.

Les eaux mères du sel le moins soluble A sont concentrées et donnent 4 g. d'un lot A₁ ($\alpha_D = -23^{\circ}2$, $c = 0,917$).

La liqueur mère de ce dernier sel (140 cm³) est encore concentrée de moitié, puis des deux tiers, mais l'on ne

recueille plus de cristaux : le sel dissous est extrêmement soluble et il doit en rester 21 g., car A + A₁ font 13 g. sur 34 introduits. De fait, en évaporant à sec, on retrouve 20 g. de sel très soluble (lot S).

3° Passage à l'alcool lévogyre.

1 g. 341 de C sont broyés au mortier avec 30 cm³ d'ammoniaque au cinquième, et l'on fait passer dans un ballon jaugé de 50 cm³; le mortier est rincé à l'eau distillée et le contenu du ballon complété jusqu'au trait de jauge. On agite et essore la strychnine libérée.

Le filtrat (phtalate de vinylbutylcarbinol et d'ammoniaque) examiné au tube de 5 dm. donne une déviation de $-40'$, ce qui correspond tous calculs faits à $\alpha_D = -1006$ ($c = 1,24$) pour le phtalate double formé.

La solution aqueuse du sel d'ammonium est acidifiée par ClH dilué et extraite soigneusement au chloroforme; après séchage au Cl²Ca de la solution chloroformique et distillation du solvant, le résidu est dissous dans de l'alcool à 95° et le volume amené à 50 cm³: déviation au tube de 5 dm. de $-40'$. Le titrage acidimétrique effectué sur 10 cm³ indique que 50 cm³ de solution alcoolique renferment 0 g. 616 de phtalate, d'où pour $\alpha_D = -1008$.

Les 40 cm³ restants, contenant par conséquent 0 g. 492 de phtalate acide gauche correspondant à 0 g. 214 d'alcool lévogyre, sont traités par 1 g. de KOH dissous dans 3 cm³ d'eau et l'on maintient à l'ébullition à reflux pendant 20 minutes. Après refroidissement et séparation du phtalate de potasse par filtration, on complète à 50 cm³ avec de l'alcool à 95° et passe au polarimètre.

La déviation est de $-30'$ au tube de 5 dm., ce qui correspond à un pouvoir rotatoire absolu $\alpha_D = -2303$ pour le vinylbutylcarbinol lévogyre ($c = 0,42$).

4° *Passage à l'alcool dextrogyre mélangé de racémique*

Le lot S (20 g.) et 20 cm³ d'alcool à 95° sont introduits dans un ballon jaugé de 250 cm³ et l'on alcalinise par de l'ammoniaque jusqu'à odeur franche, puis complète à 250 avec de l'eau distillée. La strychnine est essorée et le filtrat accuse une déviation de + 30' au tube de 5 dm.

La solution ammoniacale est acidifiée par ClH au cinquième et traitée comme dans le cas de l'alcool gauche. La solution alcoolique du phtalate acide droit est colorée : elle est clarifiée par digestion avec du noir animal ; elle est complétée à 100 cm³ après filtration. Un titrage acidimétrique donne la proportion d'éther contenu : 4 g. 97. La déviation observée étant de + 25' au tube de 2 dm., la valeur de α_D est de + 4°1.

L'alcool de la solution est distillé et le résidu est saponifié de la manière suivante : addition de 3 g. de potasse dissous dans 20 cm³ d'eau et entraînement à la vapeur. Le distillat sur lequel l'alcool libéré surnage est extrait à l'éther ; on sèche la solution éthérée, élimine le solvant et introduit le résidu dans une fiole jaugée de 10 cm³ ; on complète avec de l'alcool à 95°. La déviation observée est de 3°4' au tube de 2 dm. ; en supposant que l'alcool ait été intégralement entraîné (2 g. 17 correspondant aux 4 g. 97 de phtalate acide), on aurait $\alpha_D = 7°05$.

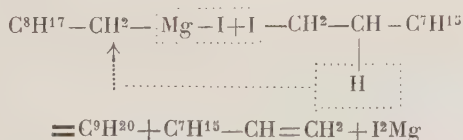
L'alcool gauche provenait d'un sel dont le pouvoir rotatoire était pratiquement constant ; le pouvoir rotatoire de $-23°3$ étant considéré comme exact, on voit que l'alcool obtenu à partir des sels les plus solubles est constitué par 30 o/o d'alcool droit et 70 o/o de racémique ou encore 65 o/o d'alcool droit et 35 o/o d'alcool gauche. Pour l'obtenir lui-même pur, il faudrait salifier l'éther phtalique acide par une base telle que le sel de l'alcool droit soit le moins soluble. Ce travail n'a pas été entrepris, les résultats précédents paraissant suffisamment démonstratifs du dédoublement du vinylbutylcarbinol.

CHAPITRE II

Essai de préparation du vinylnonylcarbinol.

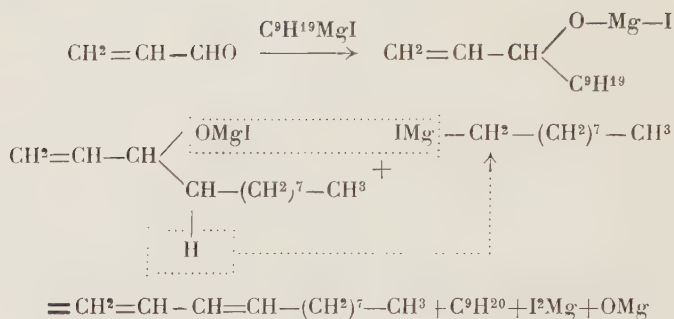
Il était intéressant de montrer à quel terme s'arrêterait pratiquement la condensation de l'acroléine avec les organo-magnésiens. J'ai essayé, dans ce but, de condenser l'acroléine avec l'iodure de nonyle-magnésium : l'opération présente bien les apparences normales, mais l'on ne parvient à isoler que des traces de vinylnonylcarbinol caractérisées par l'analyse de son dibromure. Trois carbures prennent naissance en proportions notables dans cette réaction : le nonane, le nonène-1 et l'octadécane.

Le nonane peut se produire dans l'action de l'eau sur l'iodure de nonyle-magnésium n'ayant pas réagi sur l'acroléine. Il peut également s'en former en même temps que du nonène dans la préparation même de l'organo-magnésien⁽¹⁾, en supposant qu'une molécule de magnésien déjà constituée réagisse sur une molécule d'iodure de nonyle de la manière suivante :



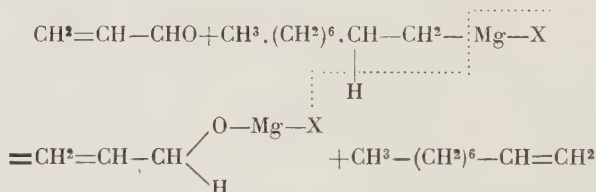
Un troisième mode de formation consiste à imaginer que sur le produit de condensation normal de la réaction, une nouvelle molécule de magnésien intervenant, il y a production de nonane et séparation d'iodure de magnésium et de magnésie.

(¹) Voir J. LEROIDE, *Ann. Chim.*, 9^e série, 1921, t. XVI, p. 360.



La formation concomitante du dodécadiène-1-3 n'a pu être mise en évidence.

Quant au nonène, outre la première interprétation donnée, on peut imaginer dans la condensation le second mécanisme suivant : coupure du magnésien suivant la ligne en pointillé, fixation de $-\text{MgX}$ sur l'oxygène aldéhydique à la manière ordinaire et d'un atome d'hydrogène au lieu du radical nonyl sur le carbone voisin :



Il se formerait en même temps de l'alcool allylique : ce composé n'a pas été identifié, le produit de la réaction ayant été rectifié sous 10 mm., la petite quantité ayant pu prendre naissance a été entraînée dans la trompe.

Enfin, on devait s'attendre à la formation importante d'octadécane issu de l'action du magnésium sur deux molécules d'iodure de nonyle.

Il n'est donc pratiquement guère possible par la méthode proposée d'obtenir l'alcoylglycérine à douze atomes de carbone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° *Iodure de nonyle*, $C^9H^{19}I$.

Cet alcoylhalogène a été préparé en suivant les indications de Möslinger ⁽¹⁾ : saturation par IH gazeux du nonanol à froid, puis chauffage au bain-marie pour séparer la couche d'acide iodhydrique dissous.

Le produit séché et rectifié passe incolore à 111° - 113° sous 12 mm., la majeure partie à $112^{\circ}5$. Krafft ⁽²⁾ a indiqué 117° sous 15 mm., et en outre les constantes suivantes :

$$D_0 = 1,3052$$

$$D_{16} = 1,2874$$

J'ai trouvé :

$$D_4^0 = 1,2998$$

$$D_4^{12} = 1,2875$$

$$N_D^{12} = 1,4901$$

R. M. trouvé : 56,8 Calculé (B) : 56,6 (R. E.) : 56,56

2° *Vinylnonylcarbinol, dodécène-1-ol-3*, $C^{12}H^{24}O$

ou $CH^2 = CH \cdot CHOH \cdot C^9H^{19}$.

On condense 28 g. d'acroléine (0 mol. 5) avec un magnésien formé à partir de 12 g. de magnésium et de 126 g. 5 d'iodure de nonyle ; après rectifications d'abord dans le vide, puis des portions légères à la pression ordinaire, on isole :

a) 10 g. d'un liquide bouillant à 146° - 149° , la majeure partie passant à $146^{\circ}5$ - 147° et qui est un *mélange de nonane et de nonène*. La constance du point d'ébullition avait fait d'abord songer à un corps pur non saturé car il fixait le brome. On avait pris la densité et l'indice :

$$D_4^0 = 0,740$$

$$D_4^{16} = 0,728$$

$$N_D^{15,5} = 1,4108$$

L'hypothèse d'un dodécadiène étant écartée à cause du

(1) W. MÖSLINGER, *Lieb. Ann.*, 1887, t. CLXXXV, p. 55.

(2) F. KRAFFT, *Ber.*, 1886, t. XIX, p. 2221.

point d'ébullition trop peu élevé, je pensais avoir isolé du nonène :

R. M. trouvé : 42,95 Calculé (B) : 43,29 (R. E.) : 43,13

En tentant la bromuration du composé, la moitié seulement se laissa bromer, l'autre moitié par rectification distilla vers 40°-42° sous 7 mm., et repassa à 148°-149° à la pression ordinaire (nonane 149°5); il s'agissait donc d'un mélange de carbure saturé et d'un carbure non saturé.

La densité de la fraction 148°-149° est de 0,773 à 19°, chiffre un peu trop élevé pour le nonane ($D^{20} = 0,717$); mais l'analyse apprend par ailleurs que le produit renfermait encore quelques centièmes de brome, il était donc souillé d'une certaine quantité du dérivé bibromé du carbure non saturé et la proportion isolée ne permettait pas une rectification plus avancée.

La partie bromée passe à 125°-128° sous 11 mm. et donne à l'analyse les chiffres suivants :

	Substance	BrAg	Br o/o
	—	—	—
I. . . .	0,3378	0,4375	55,1
II. . . .	0,3040	0,3995	55,9
	Calculé pour $C^9H^{18}Br^2$		55,9

Il s'agissait donc du *dibromononane*.

Le liquide distillant à 146°-149° était bien constitué par un mélange de nonane et de nonène.

b) Une seconde fraction moins importante (6 g.) distille dans le vide entre 100° et 110° sous 10 mm. et après rectification soignée sur cette petite quantité, on parvient à la séparer nettement en deux parties : l'une bouillant à 99°-102° sous 9 mm., l'autre vers 112° sous la même pression.

La première est vraisemblablement constituée par un mélange d'iodure de nonyle non transformé en magnésien et de vinylnonylcarbinol.

En effet, l'analyse qualitative révèle la présence d'iode et la combustion donne les résultats suivants :

	Substance	CO ²	H ² O
I	0,4220	1,0289	»
II	0,2833	0,6858	0,3148
	C	H	
I Trouvé o/o . . .	66,5	»	
II. Trouvé o/o . . .	66,1	12,34	
Calculé o/o . . .	42,5	7,4	pour C ⁹ H ¹⁹ I
Calculé o/o . . .	78,26	13,04	pour C ¹² H ²⁴ O

La partie distillant vers 112° sous 9 mm. est du *vinyl-nonylcarbinol* ; la petite quantité isolée est bromée en solution dans l'éther anhydre. Après élimination du solvant, maintien sur de la soude dans le vide pendant 48 heures, et rectification, on obtient 1 g. de produit distillant entre 170° et 173° sous 12 mm.

Analyse :

Subst., 0 g. 1896	BrAg, 0 g. 2050
Trouvé Br o/o : 46,5	Calculé : 46,51 pour C ¹² H ²⁴ OBr ²

Il s'est donc fait du *dibromo-1-2-dodécanol-3*, CH²Br. CHBr.CHOH.C⁹H¹⁹, dans la bromuration, et le produit primitif était bien le *vinyl-nonylcarbinol*.

c) La dernière fraction (10 g. environ) distille entre 175° et 180° sous 10 mm. et cristallise par refroidissement. Par recristallisation dans l'alcool, il se forme de magnifiques cristaux feutrés, fusibles à 28°, température indiquée récemment par M. Gascard (1) pour l'octadécane.

(1) A. GASCARD, *Ann. Chim.*, 9^e série, 1921, t. XV, p. 340.

CHAPITRE III

Bromuration des vinylalcoylcarbinols.

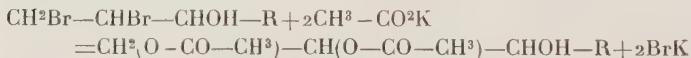
Acétylation des dibromhydrines des alcoylglycérines.

Le second stade de la préparation des alcoylglycérines comprend la fixation d'une molécule de brome sur la double liaison des vinylalcoylcarbinols, puis l'action de l'acétate de potassium fondu en milieu acétique sur les dérivés bibromés ainsi obtenus.

Comme on se propose ultérieurement de traiter les dibromhydrines par l'acétate en milieu acétique, l'addition de brome est faite dans l'alcool non saturé en solution dans l'acide acétique ⁽¹⁾ (trois fois le poids du vinylalcoylcarbinol employé) contenu dans un récipient refroidi par un mélange de glace et de sel.

Après 12 à 24 heures de repos, on introduit dans la solution acétique de dibromhydrine $R-CHOH-CHBr-CH^2Br$ un peu plus que la quantité théorique d'acétate de potassium ⁽²⁾ *récemment fondu et finement pulvérisé* et chauffe au bain d'huile à reflux à douce ébullition pendant 15 à 20 heures, l'appareil étant muni d'un agitateur mécanique qui répartit uniformément la température et disloque les croûtes de bromure alcalin.

La réaction ne s'effectue pas uniquement suivant l'équation :

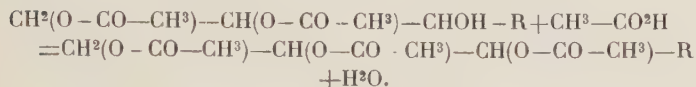


L'acide acétique transforme une partie de la diacétine qui

⁽¹⁾ Les dibromhydrines ont été isolées dans d'autres expériences (voir seconde partie).

⁽²⁾ On peut également se servir d'acétate de sodium sans risque d'abaisser le rendement de l'opération.

a pris naissance, en éther triacétique de l'alcoylglycérine correspondante :



Les analyses montrent que l'on obtient toujours un mélange de di- et de triacétines.

Le mélange est isolé par l'une des deux voies suivantes : on peut distiller dans le vide à sec le produit de la réaction jusqu'à ce que les acétines imprégnant le sel aient complètement distillé, résultat assez long à obtenir, et dans cette première distillation, séparer déjà l'acide acétique que l'on rectifie une seconde fois à la pression ordinaire. Le résidu de la distillation (bromure de potassium et acétate restant) est épuisé à l'éther anhydre ou lixivié au Soxhlet; le solvant étant éliminé, les acétines ainsi récupérées sont réunies au produit initial pour une seconde rectification dans le vide.

Le produit de la réaction peut également être essoré : le bromure séparé est traité à l'éther comme ci-dessus. Le filtrat renferme de l'acétate n'ayant pas réagi et soluble dans l'acide acétique; on le distille dans le vide à sec : la durée de l'opération nécessaire à chasser les acétines est considérablement moins longue que dans le cas précédent. L'acétate restant peut être aussi traité à l'éther. On réunit tous les liquides résultant de ces opérations et rectifie dans le vide.

Malgré les soins apportés à ces opérations, les rendements en acétines, exprimés en diacétine, ne sont que de l'ordre de 60 à 70 o/o de la quantité théorique.

A la rigueur, il n'est pas indispensable, quand on se propose de préparer les alcoylglycérines, d'isoler le mélange d'acétines; toutefois, la saponification ultérieure est plus facile, moins longue lorsqu'on opère sur un produit rectifié.

Ajoutons, enfin, qu'on avait essayé la préparation des dibromhydrines par action des organo-magnésiens sur la

dibromacroléine : la réaction est difficile à conduire, lente à s'établir au début, elle devient tumultueuse dès qu'elle s'amorce et aboutit à des rendements très faibles. Il est donc préférable de préparer les vinylalcoylcarbinols et de les transformer ensuite en dibromhydrines.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° Acétines de la méthylglycérine.

A 48 g. de vinylméthylcarbinol et 144 g. d'acide acétique refroidis dans la glace, on ajoute peu à peu 106 g. de brome. Après 12 heures de repos, 140 g. d'acétate de potassium (théorie 130 g.) récemment fondu et finement pulvérisé sont introduits dans la solution acétique, et l'on maintient à douce ébullition, soit vers 145°-150°, température du bain d'huile, pendant 15 heures.

Les acétines sont séparées par distillation à sec, comme il a été indiqué : 70 g. sont recueillis entre 137° et 147° sous 13 mm., la majeure partie distillant à 142°.

Triacétine $C^{40}H^{16}O^6$ ou $CH^2(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-CH^3$. — L'étude du mélange d'acétines préparé à partir de l'homologue suivant montre que la fraction recueillie est constituée par de la di- et de la triacétine.

Il suffit d'ailleurs de transformer une portion aliquote de ce mélange en éther triacétique pur. A cet effet, on porte à douce ébullition à reflux (160°-170° température du bain) pendant 6 heures :

Fraction 137°. 147° sous 13 mm.	5 g.
Anhydride acétique	15 g.
Acétate de sodium fondu	1 g.

On distille à sec dans le vide pour séparer le sel, puis rectifie. 3 g. de produit sont isolés entre 142° et 145° sous

12 mm.; Lieben et Zeisel ⁽¹⁾ ont indiqué pour cette triacétine préparée directement à partir de la méthylglycérine, le point d'ébullition 153°-155° sous 27 mm.

Analyse :

Subst., 0 g. 632 KOH alc. N, 8 cm³ 1
 Trouvé ac. acét. o/o : 76,9 Calculé o/o : 77,5 p. C¹⁰H¹⁶O⁶

2° Acétines de l'éthylglycérine.

De nombreux essais ont été effectués : l'un d'eux a porté sur 172 g. de vinyléthylcarbinol (2 mol.) dissous dans 516 g. d'acide acétique, sur lesquels 320 g. de brome ont été fixés ; après une nuit de repos, 400 g. d'acétate de potassium fondu et pulvérisé ont été ajoutés et le mélange a été maintenu à 150°-155° pendant 18 heures. Il est resté 360 g. ne passant pas à 125° dans le vide.

50 g. sur les 360 g. furent soigneusement rectifiés. Après quatre tours, on a obtenu finalement sous 15 mm. :

Quantité recueillie	Point d'ébullition	Analyses		
		Substance	KOH alc. N	Ac. acétique o/o
			cm ³	
7 g.	143°-145°5	0,8867	9,55	64,6
13	145°5-147°	0,7154	7,9	66,2
7	147°-149°	1,0716	11,6	64,9
5	149°-150°	0,7930	8,5	64,3
5	150°-154°	0,7710	8,1	63,0

Les chiffres théoriques sont les suivants :

	Ac. acétique o/o
Monacétine.	37,03
Diacétine	58,8
Triacétine	73,1

⁽¹⁾ Ad. LIEBEN et S. ZEISEL, *Mon. f. Ch.*, 1880, t. I, p. 832.

Le rendement en mélange d'acétines exprimé en diacétine est de 65 o/o.

Triacétine, $C^{11}H^{18}O^6$ ou $CH^2(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-C^2H^5$. — Cet éther s'obtient facilement comme l'éther correspondant de la méthylglycérine à partir du mélange des produits précédents bouillant entre 143° et 154° sous 15 mm. On chauffe à reflux à 160°-170° pendant 6 heures, 33 g. de ce mélange avec 100 g. d'anhydride acétique et 7 g. d'acétate de sodium fondu. Par le traitement décrit, on recueille sous 21 mm. 25 g. de triacétine passant à 156°-158°.

Analyse :

Subst., 0 g. 7112 KOH alc. N, 8 cm³ 65
 Trouvé ac. acét. o/o : 72,9 Calculé o/o : 73,1 p. $C^{11}H^{18}O^6$

Wagner (1) a préparé ce triacétate par éthérification directe de l'éthylglycérine et indiqué les constantes suivantes :

$E_b = 264^{\circ}-265^{\circ}$; $E_{b_{52}} = 177^{\circ}$; $D_0 = 1,122$; $D_{18} = 1,103$.

Le bilan d'autres essais de préparations de ces acétines est encore bien meilleur : la dernière opération effectuée sur 4 molécules de vinyléthylcarbinol, avec agitation du mélange de temps à autre pendant le chauffage, distillation du produit brut d'abord dans un vide moyen pour l'élimination de l'acide acétique, puis sous quelques millimètres et épuisement des sels résiduels au Soxhlet, atteint 88 o/o, exprimé toujours en diacétine, de la quantité théorique en acétines redistillées.

3° *Acétines de la propylglycérine.*

En suivant la même technique, 41 g. de vinylpropylcarbinol dans 125 g. d'acide acétique, traités par 66 g. de brome,

(1) G. WAGNER, *Ber.*, 1888, t. XXI, p. 3349.

puis 90 g. d'acétate de potassium fondu et portés à 175° pendant 15 heures ont donné 60 g. d'acétines passant sous 16 mm. entre 155 et 165°.

Triacétine. — $C^{12}H^{20}O^6$ ou $CH^2(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-C^3H^7$. — Cet éther, qui n'avait pas encore été obtenu jusqu'ici, s'obtient facilement en maintenant 6 heures à 190-200°, 5 g. de la fraction précédente, 15 g. d'anhydride acétique et 1 g. d'acétate de sodium fondu. Par le traitement habituel, la *triacétine de la propylglycérine* (3 g.) distille à 157-159° sous 15 mm.

Analyse :

Subst., 0 g. 5950 KOH alc. N, 6 cm³ 8

Trouvé ac. acét. o/o : 69,08 Calculé o/o : 69,23 pour $C^{12}H^{20}O^6$.

4° Acétines de la butylglycérine.

45 g. 60 de vinylbutylcarbinol en solution dans 138 g. d'acide acétique ont fixé 64 g. de brome. La dibromhydrine obtenue est traitée par 80 g. d'acétate de potassium fondu et finement pulvérisé, le mélange étant maintenu vers 160° pendant 14 heures donne 70 g. d'acétines.

Triacétine. — $C^{13}H^{22}O^6$ ou $CH^2(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-CH(O.CO.CH^3)-C^4H^9$. 5 g. du produit précédent traités à la manière décrite ci-dessus sont transformés en *triacétine de la butylglycérine*, $Eb_{24} = 174^\circ$.

Analyse :

Subst., 0 g. 4310 KOH alc. 0.5N, 9 cm³ 4

Trouvé ac. acét. o/o : 65,4 Calculé o/o : 65,6 pour $C^{13}H^{22}O^6$

Les indices de saponification ont été déterminés après séjour prolongé des substances sur de la chaux dans le vide de manière à éliminer toute trace d'anhydride acétique restant.

CHAPITRE IV

Passage des acétines aux alcoylglycérines.

Wurtz a saponifié la diacétine du glycol par la potasse en solution aqueuse; Henry a employé la potasse sèche pulvérisée, puis la baryte et a donné enfin sa préférence à la chaux. Pour la transformation des acétines en glycérines, la saponification, en présence de grandes quantités d'alcali, a été systématiquement écartée afin d'éviter la formation possible des composés à structure glycidique ou même de produits de condensation des glycérines.

Les expériences ont surtout porté sur l'éthylglycérine, et voici chronologiquement exposés les divers essais qui ont été faits en vue d'établir la méthode de choix.

*1° Hydrolyse directe par dix fois le poids d'eau
à l'autoclave sous 2 atmosphères (134°).*

Quand on traite le mélange d'acétines de la méthylglycérine dans ces conditions, on obtient, après 6 heures, un produit qui renferme encore 70/o environ d'acide acétique.

Si l'on effectue la même opération sur les acétines de l'éthylglycérine, on constate d'abord l'insolubilité complète de ces éthers dans dix fois le poids d'eau même après 7 heures à 134°; après décantation et un second chauffage de 4 heures de la partie insoluble avec 10 fois son poids de nouvelle eau, la dissolution n'est pas davantage complète. Il faut un troisième passage à l'autoclave pour isoler, après élimination de l'eau et de l'acide acétique par distillation dans le vide, une glycérine très impure titrant encore 15,40/o en acide acétique.

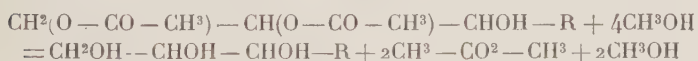
Le procédé n'est donc guère recommandable; outre qu'il

fournit des produits incomplètement saponifiés, il nécessite l'élimination de quantités considérables de solvant, une des critiques fondées qui font de la méthode de Wagner (voir plus loin) un mode de formation plutôt qu'un procédé de préparation.

Néanmoins, l'hydrolyse directe a été employée pour la préparation des propyl et butylglycérines, l'élimination de l'acide acétique restant étant effectuée par la chaux comme il est dit plus loin.

2° Alcoololyse par 4 molécules d'alcool méthylique commercial.

Cette transformation a d'abord été essayée en considérant le mélange d'acétines comme formé en totalité par de la diacétine, et le traitant par le double de la quantité d'alcool méthylique théoriquement nécessaire, suivant la réaction :



L'alcool méthylique employé était de l'alcool commercial simplement séché sur carbonate de potassium et additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Après 3 heures d'ébullition au bain-marie à reflux, élimination des deux molécules d'alcool méthylique en excès et de l'acétate de méthyle formé, la rectification finale fournit pour l'éthylglycérine des produits incomplètement saponifiés titrant de 10 à 40 o/o en acide acétique.

3° Alcoololyse par l'alcool méthylique commercial suivie d'hydrolyse sous pression.

La combinaison des deux procédés devait conduire à une solution à peu près satisfaisante.

La fraction moyenne de l'alcoololyse précédente titrant 30 o/o environ en acide acétique est alors soluble dans dix fois son

poids d'eau ; et 3 heures de chauffage à l'autoclave sous deux atmosphères suffisent à faire tomber le titre du produit à 2 o/o environ.

Il restait à saponifier cette petite quantité d'acétines et l'on fit alors intervenir les oxydes alcalinoterreux.

*4° Saponification des dernières traces d'acétines
par la chaux.*

On déterminait exactement l'indice de saponification des produits provenant, soit de l'hydrolyse directe, soit de l'alcoolyse suivie d'hydrolyse ; les glycérines presque pures dissoutes dans trois à six fois leur poids d'eau étaient traitées en vase clos par un peu plus que la quantité théorique de chaux à l'autoclave (134°) pendant 2 heures. L'excès de chaux était précipité par un courant de CO² ; après ébullition, refroidissement et filtration, on distillait sous pression réduite : la glycérine passait d'emblée très pure et il ne restait qu'un faible résidu d'acétate de calcium ⁽¹⁾.

Il a été vérifié chaque fois que les glycérines ne renfermaient plus trace d'acide acétique. Le rendement s'élève à 50 o/o environ de la quantité théorique calculée à partir du vinylalcoylcarbinol mis en jeu.

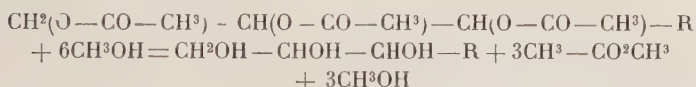
5° Alcoolyse par 6 molécules d'alcool méthylique pur.

La loi du déplacement de l'équilibre fait prévoir qu'à une augmentation de la proportion d'alcool utilisée dans l'alcoolyse correspond un recul de la limite de l'opération. Ce déplacement est rapide, car pratiquement il suffit de 6 molécules d'alcool méthylique à 98° pour une de vinylalcoyl-

⁽¹⁾ Au cas où la proportion de sel de calcium est assez forte, on reprend par l'alcool absolu après la séparation de l'eau : l'acétate de calcium reste insoluble.

carbinol mise en expérience, la proportion d'alcool étant établie quel que soit le rendement obtenu en mélange d'acétines, pour obtenir après 6 heures d'ébullition à reflux une alcoylglycérine presque pure (1,60 o/o d'acide acétique contenu). Il convient, en outre, de dissoudre environ 10 g. d'acide chlorhydrique gazeux par litre d'alcool employé.

En somme, on considère le mélange d'acétines comme uniquement formé de triacétine et le traite suivant l'équation :



Les traces d'acétines qui restent sont saponifiées au moyen de la chaux comme il vient d'être indiqué précédemment.

Cette méthode n'a été appliquée qu'à l'éthylglycérine obtenue ainsi dans la proportion de 60 o/o de la quantité théorique calculée à partir du vinyléthylcarbinol : elle constitue le procédé de choix à utiliser pour les autres termes de la série.

Propriétés physiques. — Des quatre alcoylglycérines que j'ai préparées, les deux premières, la méthyl- et l'éthylglycérine sont des liquides incolores, ou à peine teintés en jaune, les deux autres, la propyl- et la butylglycérine sont cristallisées à point de fusion peu net et peu élevé. Elles ont une saveur brûlante et assez amère.

La glycérine anhydre est très hygroscopique ; les alcoylglycérines le sont fortement et l'absorption d'eau est tellement rapide dans les premiers instants d'exposition à l'air qu'on peut la suivre au micromètre de la balance. Si la pesée de la substance, en vue d'une analyse élémentaire, est faite assez lentement, il convient de tenir compte de la proportion d'eau absorbée : ainsi, 1 g. à 1 g. 50 de propylglycérine placé dans un cristalliseur de 4 cm. de diamètre et de 2 cm. de haut absorbe 0,08 o/o d'eau en une minute, 0,12 en deux, 0,23 en quatre, 0,30 en sept minutes.

Les mesures de l'*hygroscopicité* dans des conditions identiques, les vases de dimensions indiquées étant laissés à l'air et à l'abri des poussières, donnent les résultats suivants pour les trois premiers homologues :

Eau absorbée o/o	Méthylglycérine	Ethylglycérine	Propylglycérine
Après 24 heures	14,6	12,1	5,0
— 48 —	20,0	13,6	6,6
— 72 —	21,9	14,2	7,2

Les proportions d'eau absorbée après 3 jours sont entre elles à peu près comme les nombres entiers 1, 2 et 3.

Il est facile de chasser l'eau absorbée en plaçant les cristaux dans le vide sulfurique. Après 24 heures de séjour, la propylglycérine avait perdu entièrement la proportion d'eau qu'elle avait absorbée à l'air en trois jours ; l'éthyl- et la méthylglycérine retenaient encore respectivement 1,07 et 1,08 o/o d'eau, mais après 48 heures de séjour dans le vide, toute trace d'eau avait disparu dans ces deux dernières.

Il a même été constaté qu'après les premières 24 heures, des traces de propylglycérine s'étaient déjà volatilisées dans le vide ; les mesures de *perte dans le vide* faites systématiquement sont indiquées dans le tableau suivant :

Perte de poids o/o	Méthylglycérine	Ethylglycérine	Propylglycérine
Après 6 jours	0,93	0,87	1,48
— 11 —	1,38	1,15	1,94
— 35 —	3,87	2,38	2,66
— 75 —	4,80	2,82	3,22

Travaux antérieurs. — Les deux premiers représentants de la série des alcoylglycérines étaient connus avant que j'entreprisse ce travail, mais leurs synthèses, intéressantes études de mécanismes de réactions, ne pouvaient constituer des procédés commodes d'obtention.

La méthylglycérine ou butanetriol-1-2-3 appelée impropre-

ment buténylglycérine ⁽¹⁾ ou 1.2.3.-butylglycérine ⁽²⁾ a été isolée par Lieben et Zeisel ⁽¹⁾ en chauffant avec de l'eau le produit d'addition du brome à l'alcool crotylique et éliminant l'acide bromhydrique par l'oxyde de plomb. Aucun rendement, aucune indication quantitative ne se trouvent au mémoire.

Wagner ⁽³⁾ obtint le pentanetriol-1.2.3 ou éthylglycérine dans l'oxydation permanganique du vinyléthylcarbinol. Il se forme, en outre, de l'aldéhyde propionique, de la vinyléthylcétone, des acides volatils : formique et propionique ; des acides fixes : oxalique et propionylformique. D'autre part, l'oxydation nécessite l'emploi d'une solution très diluée (il faut compter trois litres d'eau pour obtenir 15 g. d'éthylglycérine) ; enfin, le rendement est de 63 o/o de la quantité théorique si l'on tient compte de l'alcool récupéré très impur, sinon le rendement brut ne s'élève qu'à 38,5 o/o.

On conçoit que les auteurs qui ont isolé ces corps n'aient pas poussé très loin leur étude.

La synthèse que je propose présente des avantages incontestables : elle conduit à des rendements de l'ordre de 60 o/o à partir de l'alcool secondaire mis en œuvre ; le seul corps attendu se forme dans la réaction finale ; enfin, l'élimination toujours désagréable d'une grande quantité d'eau est évitée puisque la saponification des traces d'acétines de la glycérine qui est la seule réaction effectuée en milieux aqueux, se fait en présence de six parties d'eau seulement. La méthode est d'ailleurs susceptible d'être appliquée industriellement ⁽⁴⁾.

Au point de vue stéréochimique, la molécule des alcoylglycérines possède deux atomes de carbone asymétriques

⁽¹⁾ Ad. LIEBEN et S. ZEISEL (*loc. cit.*).

⁽²⁾ RICHTER. *Traité de chimie organique*, traduction H. GAULT, 1910, p. 659. Il me semble que le mot glycérine doit être considéré comme correspondant au mot carbinol dans la nomenclature des alcools de Kolbe

⁽³⁾ G. WAGNER. *Ber.*, 1888, t. XXI, p. 3349.

⁽⁴⁾ Brevet français, n° 165.972

sans plan de symétrie : il peut donc exister quatre énanthiomorphes deux à deux, soit six isomères en comptant les deux racémiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° *Méthylglycérine ou butanetriol-1-2-3* ; $C^4H^{10}O^3$
ou $CH^3 - CHOH - CHOH - CH^2OH$

Par hydrolyse directe. — 65 g. de mélange d'acétines bouillant entre 137 et 149° sous 14 mm. sont dilués dans 650 g. d'eau et la solution est maintenue 6 heures à l'autoclave sous 2 atmosphères.

On rectifie dans le vide : l'eau et l'acide acétique sont séparés et, après deux tours, 30 g. de produit passent entre 158 et 163° sous 13 mm.

Indice de saponification :

Subst., 1 g. 0.19	KOH alc. 0,5N, 2 cm ³ , 4
soit :	acide acétique 0/0 : 7,06

Saponification finale. — 25 g. de la méthylglycérine impure qui vient d'être isolée sont introduits dans un matras avec 1 g. 20 de chaux vive (0 g. 80 théoriquement) et 100 g. d'eau. Le matras scellé est maintenu 2 heures à l'autoclave à 134°. On fait passer ensuite un courant de CO² dans le mélange, fait bouillir pour chasser l'excès de CO² et filtre après refroidissement. La solution renfermant une petite quantité d'acétate de calcium est distillée sous pression réduite ; après élimination de l'eau, 23 g. de méthylglycérine pure sont recueillis à 162°,5-163°,5 sous 15 mm. Lieben et Zeisel ont indiqué 172-175° sous 27 mm.

2° *Ethylglycérine ou pentanetriol-1-2-3*; $C^5H^{12}O^3$
ou $C^2H^5-CHOH-CHOH-CH^2OH$

a) *Par hydrolyse directe*. — 166 g. d'acétines préparées à partir d'une molécule de vinyléthylcarbinol (86 g.) sont additionnées de 1.660 g. d'eau distillée et le tout est maintenu 7 heures à l'autoclave à 134^0 ; il reste 30 cm³ d'acétines non dissoutes que l'on sépare et reporte à l'autoclave 4 heures avec 300 cm³ d'eau. On retrouve encore 8 cm³ de substance séparée; la partie soluble est enlevée et une troisième fois, le résidu auquel on ajoute 160 cm³ d'eau subit le même traitement à 134^0 pendant 2 heures. L'élimination de l'eau et de l'acide acétique est conduite comme précédemment.

L'éthylglycérine obtenue (85 g.) est très impure: elle renferme 15,4 o/o d'acide acétique.

Saponification finale. — Le corps précédent dissous dans 300 cm³ d'eau est chauffé à 134^0 en matras scellé pendant 9 heures avec 12 g. de chaux.

Le traitement est ensuite identique à celui décrit pour la méthylglycérine; mais la forte quantité d'alcali semble avoir détérioré le produit, car l'éthylglycérine distillant entre 160 et 165^0 sous 24 mm. (62 g. soit 51 o/o de la quantité théorique) et difficile à extraire par cette voie de la masse de sel de calcium (température du bain, 300^0 , maintenue plusieurs heures) donne encore un indice de saponification de 4 o/o exprimé en acide acétique.

Il est possible qu'étant donnée la température élevée à laquelle le bain d'huile fut porté, des acides aient pris naissance et éthérifié une certaine quantité d'alcoylglycérine; il a d'ailleurs été vérifié que de la butylglycérine pure, chauffée un certain temps à 300^0 dans le vide présente après action de la chaleur, un indice de saponification d'environ 4 o/o.

Dans une autre opération qui avait été menée parallèlement sur 60 g. de vinyléthylcarbinol, l'isolement de la glycérine a été effectué de la manière suivante: après élimination de

l'eau, la masse calcaire est reprise par l'alcool absolu ; il suffit d'éliminer l'alcool et de distiller dans le vide. 39 g. d'éthylglycérine (Eb. = 164-168° sous 17 mm.) sont recueillis, soit 47 o/o de la quantité théorique.

Les raisons pour lesquelles cette méthode a été abandonnée sont apparentes : elles ont été exposées dans la partie théorique.

b) *Par alcoolyse au moyen d'alcool méthylique commercial (4 molécules) suivie d'hydrolyse.* — A 310 g. d'un mélange d'acétines titrant 65 o/o en acide acétique, on ajoute 200 g. d'alcool méthylique commercial séché sur du carbonate de potassium et 1 cm³ d'acide chlorhydrique pur. Après 3 heures d'ébullition à reflux au bain-marie et élimination à la pression ordinaire de l'acétate de méthyle et de l'alcool en excès, on recueille sous 15 mm. les fractions suivantes :

Poids de la fraction	Limites d'ébullition sous 15 mm.	Analyses		
		Subst.	KOH alc. N	Ac. acét. o/o
33 g.	145° à 149°	1,0500	6 cm ³ 8	38,85
125	149 à 155	0,9360	4,6	29,48
7	155 à 174	0,7536	1,2	9,55

100 g. de la fraction intermédiaire hydrolysés par dix fois leur poids d'eau, dans les conditions déjà décrites (3 h. à 134°) ont donné 80 g. d'éthylglycérine presque pure (2,6 o/o acide acétique) distillant à 156-158° sous 11 mm.

Saponification finale. — En traitant comme plus haut en vase clos, 33 g. d'éthylglycérine renfermant encore 2,6 o/o d'acide acétique avec 1 g. de chaux vive délayé dans 200 g. d'eau distillée, on obtient après 2 heures d'autoclave à 134°, 30 g. d'éthylglycérine pure absolument incolore, plus visqueuse que la glycérine ordinaire, distillant à 164-165° sous 13 mm.

Un autre essai sur 68 g. d'une glycérine titrant 3,2 o/o

d'acide acétique traités par 1 g. 50 de chaux et seulement trois fois son poids d'eau, toujours en tube scellé (2 heures à 134°) donne 62 g. d'éthylglycérine pure passant à 165-166° sous 15 mm.

Wagner a indiqué les constantes suivantes de l'éthylglycérine :

$$\text{Eb. } 63,3 = 192^{\circ}$$

$$D_{34} = 1,0851$$

Ces deux essais ont été effectués sans extraction de la glycérine purifiée par l'alcool absolu. La méthode à la chaux est efficace et ne détériore pas les produits lorsqu'il ne s'agit que d'éliminer des quantités d'acide acétique de l'ordre de 2 ou 3 centièmes.

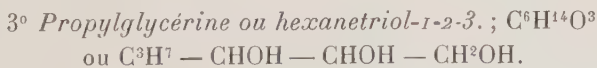
c) *Par alcoolyse au moyen d'alcool méthylique à 98°* (6 molécules). — J'ai traité 720 g. d'acétines provenant de 4 molécules de vinyléthylcarbinol (344 g.) par 25 molécules d'alcool méthylique à 98°2 (800 g.) contenant en dissolution 11 g. d'acide chlorhydrique gazeux par litre.

Après 6 heures d'ébullition à reflux, le produit de la réaction est distillé d'abord à la pression ordinaire pour éliminer l'acétate de méthyle et l'alcool en excès, puis sous 21 mm. ; 285 g. d'éthylglycérine titrant 1,6 o/o en acide acétique passent entre 165° et 170°, ce qui correspond à 60 o/o de la quantité théorique calculée à partir du vinyléthylcarbinol mis en œuvre.

Analyse :

Subst., 0 g. 359 ; KOH alc. 0,5 N, 0 cm³ 2 ; Ac. acét. 0/o, 1,6.

L'élimination des traces d'acétine restant se fait à la chaux comme précédemment.



Par hydrolyse directe. — Une fraction de 55 g. d'acétines distillant entre 155 et 165° sous 16 mm., additionnée

de 550 g. d'eau distillée est maintenue 7 heures à l'autoclave à 134°; il reste au fond du matras une partie insoluble qui se dissout progressivement par des chauffages ultérieurs. Il a fallu 28 heures pour atteindre la dissolution complète.

On isole, comme d'ordinaire, 24 g. de propylglycérine à peu près pure entre 171° et 174° sous 15 mm. Malgré les impuretés, le produit cristallise entièrement dans les quelques heures qui suivent la distillation. Les acétines hydrolysées provenaient de la mise en œuvre de 41 g. de vinylpropylcarbinol; en tenant compte d'un prélèvement de 5 g. d'acétines en cours de route pour la préparation de la triacétine, le rendement s'élève à 47,3 o/o de la quantité théorique.

Analyse :

Subst., 1 g. 1542; KOH alc. N, 0 cm³ 4; Ac. acét. o/o, 2,07.

Purification à la chaux. — Le traitement effectué, comme il a été dit plusieurs fois, sur 23 g. du produit précédent, 0 g. 50 de chaux et 100 cm³ d'eau donne 22 g. de *propylglycérine* pure, incolore, recueillis entre 167°5 et 168° sous 14 mm., cristallisant en quelques heures. Le produit, bien séché dans le vide sulfurique et soumis à un chauffage assez rapide à la surface d'un bain de mercure (à cause de son hygroscopicité), fond vers 60°-62°.

Analyse :

Subst., 0 g. 4906; CO₂, 0 g. 9560; H₂O, 0 g. 4602

Trouvé o/o : C, 53,14 ; H, 10,50

Calculé o/o : C, 53,68 ; H, 10,52 pour C⁶H¹⁴O³.

4° *Butylglycérine ou heptanetriol-1-2-3.* ; C⁷H¹⁶O³
ou C⁴H⁹ — CHOH — CHOH — CH²OH.

Par hydrolyse directe. — Après 24 heures de séjour à l'autoclave à 134°, il reste encore 10 g. d'acétines insolubles sur 65 g. introduits avec 650 cm³ d'eau; la partie soluble étant séparée et 100 cm³ d'eau étant ajoutés au produit inso-

luble, on maintient encore 8 heures à 134° ; les 5 g. qui restent sont saponifiés après séparation de la solution aqueuse par 100 cm^3 d'eau et 1 g. de chaux.

Toutes les liqueurs sont réunies et distillées; après deux rectifications, 22 g. de butylglycérine impure passent à 176° - 179° sous 19 mm.

Les 65 g. d'acétines provenaient de la transformation de $\frac{2}{5}$ de molécule de vinylbutylcarbinol; tenant compte de 5 g. prélevés au cours de l'opération pour la préparation de la triacétine, le rendement n'est que de 37 o/o de la quantité théorique.

Analyse :

Subst., 0 g. 808; KOH alc. N, 0 cm^3 6; Ac. acét o/o, 4,45.

Saponification finale. — 21 g. de butylglycérine impure, traités en matras scellé par 100 cm^3 d'eau et 1 g. de chaux à 134° pendant 10 heures, donnent à la manière décrite 17 g. 50 de *butylglycérine* pure passant à 175° - $175^{\circ}5$, sous 17 mm. Le produit cristallise rapidement, il fond à 53° - 54° (chauffage rapide en tube capillaire ou à la surface d'un bain de mercure).

Analyse :

Subst., 0 g. 2426; CO_2 , 0 g. 5010; H_2O , 0 g. 2320

Trouvé o/o : C, 56,33 ; H, 10,64

Calculé o/o : C, 56,75 ; H, 10,81 pour $\text{C}^7\text{H}^{16}\text{O}^3$.

SECONDE PARTIE

RÉACTIONS DES ALCOYLGLYCÉRINES ÉTUDE DE QUELQUES ÉTHERS ET DÉRIVÉS

CHAPITRE PREMIER

DIAGNOSE DES ALCOYLGLYCÉRINES

A la suite d'une étude critique des réactions proposées jusqu'ici pour la caractérisation rigoureuse et rapide de la glycérine, M. G. Denigès ⁽¹⁾ en a établi de multiples aussi variées qu'ingénieuses et qui résolvent d'une manière tout à fait satisfaisante ce problème délicat de chimie analytique.

Il utilise à cet effet diverses propriétés des différents produits d'oxydation de la glycérine obtenus par l'action soit du brome, soit du permanganate de potassium, soit du bioxyde de plomb dans des conditions bien déterminées.

Sans poser la question de savoir si les alcoylglycérines peuvent se rencontrer dans les produits naturels ⁽²⁾, il m'a semblé utile de déterminer parmi les réactions de M. Denigès, celles qui demeurent réellement spécifiques de la glycérine ordinaire. Dans ce but, toutes les réactions ont été appliquées aux quatre alcoylglycérines et refaites en même temps sur la glycérine ordinaire ; de la sorte, la comparaison

⁽¹⁾ G. DENIGÈS. *Précis de chimie analytique*, 5^e édit., 1920, p. 151.

⁽²⁾ E. ANDRÉ. La chimie des corps gras, son état actuel, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1922, t. XXXI, p. 516 : « On est tellement certain qu'elle est (la glycérine) un des produits du dédoublement des matières grasses qu'on ne prend jamais la peine de la caractériser au cours d'une analyse. Cet usage est fâcheux... ».

est aisée : on verra qu'un très petit nombre seulement restent spécifiques, mais suffisent à l'identification rigoureuse de la glycérine dérivée du propane.

I. — Réactions utilisant l'action oxydante du brome.

Réactif : eau de brome à $0\text{ cm}^3/3$ pour 100 cm^3 d'eau que l'on prépare en introduisant au moyen d'une pipette exactement jaugée et très effilée $0\text{ cm}^3/3$ de brome dans un flacon bouché à l'émeri de 250 cm^3 contenant au préalable 100 cm^3 d'eau distillée. Après fermeture du flacon, on agite fortement jusqu'à dissolution complète du métalloïde.

Oxydation de la substance. — $0\text{ g. }10$ de la glycérine sont placés au fond d'un fort tube à essais (15 à 20 cm. de longueur sur 2 à 3 cm. de diamètre); on ajoute 10 cm^3 d'eau bromée et porte au bain-marie bouillant jusqu'à décoloration, sans toutefois que la durée de chauffage soit inférieure à 20 minutes. Si d'ailleurs au bout de ce temps la solution n'est pas complètement incolore, il convient d'agiter vivement et constamment le tube jusqu'à ce que le résultat soit atteint. Après refroidissement, le liquide, qui sera ultérieurement désigné par la lettre G. pour simplifier, est prêt pour les réactions d'identification.

Celles-ci sont dues pour la glycérine ordinaire à la dioxy-acétone qui se forme dans de telles conditions et à son dérivé d'anhydrisation, le méthylglyoxal, obtenu par action consécutive de l'acide sulfurique sur G., ainsi que le prouvent des essais directs⁽¹⁾; je n'ai pas déterminé les produits d'oxydation que donnent parallèlement les molécules dissymétriques des alcoylglycérines, mais on verra plus loin que les constatations faites au cours du travail permettent de formuler quelques conclusions à cet égard.

(1) G. DENIGÈS, *C. R.*, 1909, t. CXLVIII, pp. 172, 282 et 422.

A. — RÉACTIONS DE COLORATION

1^o Réactions directes. — Dans quatre tubes à essais, on introduit 0 cm³ 1 de solution alcoolique au vingtième des corps suivants :

- de codéine, dans le premier tube ;
- de résorcine, dans un second ;
- de thymol, dans un troisième ;
- de β -naphtol, dans un quatrième.

Dans le tube à codéine on ajoute 0 cm³ 2 de G. et 0 cm³ 2 d'eau distillée ; dans chacun des trois autres 0 cm³ 4 de G.

2 cm³ d'acide sulfurique pur (D = 1,84), exactement mesurés, sont alors versés dans chaque tube ; on agite et porte deux minutes au bain-marie seulement les tubes 1 et 4 (codéine et naphtol).

Cette série d'opérations est naturellement répétée cinq fois, une fois avec la glycérine ordinaire, une fois avec chacune des quatre alcoylglycérines homologues.

Après deux minutes de contact, on observe les colorations rapportées dans le tableau suivant ⁽¹⁾ :

	G.	M. G.	E. G.	P. G.	B. G.
Codéine . .	bleu teinté de vert.	vert olive clair.	brun acajou foncé.	brun acajou clair.	jaune tirant sur orangé.
Résorcine .	rouge groseille.	rouge cerise.	rouge cerise.	rouge cerise.	rouge orangé.
Thymol . .	rouge bordeaux.	rouge bordeaux.	jaune brun.	jaune brun.	jaune brun.
β Naphtol.	vert émeraude fluorescence	vert sale fluorescence.	vert sale fluorescence.	vert brunâtre fluorescence.	vert brun fluorescence.

Avec la codéine seule, la réaction reste vraiment *spécifique* de la glycérine : la coloration est nettement différente de celle obtenue quand on met en œuvre les homologues. D'ailleurs, les liqueurs convenablement diluées avec de l'acide acétique cristallisable accusent à l'examen spectro-

⁽¹⁾ Dans la suite, M. G., E. G., P. G., B. G., désigneront respectivement les méthyl-, éthyl-, propyl-, et butyl-glycérines.

scopique une forte bande d'absorption dans le rouge pour la glycérine ; une absorption bilatérale pour la M. G., un peu de rouge et complète à partir du bleu ; une absorption unilatérale pour les trois autres, à partir du bleu vers les faibles longueurs d'onde pour E. G., à partir de l'indigo pour P. G., à partir du violet pour B. G.

En oxydant au moyen d'eau bromée cinq fois moins forte et en employant $0\text{ cm}^3/4$ de G. pour l'essai à la codéine, E. G. donne une coloration d'un beau rouge-cerise.

Avec la *résorcine*, on observe deux bandes d'absorption, l'une large dans le bleu, l'autre plus étroite dans le jaune pour la glycérine. Les deux bandes persistent à l'examen de M. G. et de E. G., mais la bande large est dans le jaune et l'étroite dans le bleu. Pour les deux autres homologues P. G. et B. G., la large bande persiste dans le jaune, mais le bleu et le violet sont absorbés. On a remarqué également que la bande d'absorption se déplace nettement vers les faibles longueurs d'onde de M. G. à B. G. Les colorations rouge-cerise obtenues sont à peu près identiques, mais il est facile de voir lorsqu'on les examine ensemble qu'elles tirent de plus en plus vers l'orangé avec l'augmentation du poids moléculaire.

Avec le *thymol*, l'examen spectroscopique doit être fait assez rapidement, car la coloration est assez fugace après dilution à l'acide acétique. Bande dans l'orangé et affaiblissement depuis le vert jusqu'à l'extrémité du spectre pour la glycérine. Faible bande dans le rouge, large bande dans le jaune et absorption totale à partir du bleu pour M. G. L'absorption est bilatérale pour les trois derniers homologues : très peu de rouge est absorbé et la partie du spectre visible restant s'élargit avec l'augmentation du poids moléculaire, elle commence au jaune pour E. G. et au bleu pour P. G. et B. G.

Avec le β -*naphtol*, la coloration obtenue est nettement plus belle avec la glycérine qu'avec ses homologues ; elle tend d'ailleurs au brun avec l'augmentation du poids moléculaire.

laire. A des concentrations moins élevées, les homologues donneraient peut-être une teinte moins sale, aussi est-il préférable de ne pas considérer cette réaction, dans la pratique courante, comme spécifique de la glycérine ordinaire.

L'absorption est d'ailleurs bilatérale pour les cinq corps : pour la glycérine, on observe une très légère absorption du rouge et une légère du bleu au violet. L'absorption est plus marquée chez les homologues : il y a davantage de rouge absorbé, et de l'autre côté du spectre, l'absorption commence au vert.

2° *Réactions obtenues en présence de brome naissant.* —

Dans un tube à essai, on introduit successivement 0 cm³ 4 de G., 0 cm³ 1 d'une solution aqueuse à 4 0/0 de BrK, 2 cm³ d'acide sulfurique pur (D=1,84), puis après agitation, 0 cm³ 1 de solution alcoolique d'acide salicylique au 1/20 et porte au bain-marie bouillant pendant deux minutes.

Dans un second tube, les différents liquides sont introduits dans le même ordre et l'on remplace la solution d'acide salicylique par une goutte de salicylate de méthyle : on ne chauffe pas.

Dans un troisième, la solution salicylique est remplacée par une solution de gaïacol au vingtième : il n'est pas nécessaire de chauffer.

Les colorations suivantes apparaissent instantanément :

	G.	M. G.	E. G.	P. G.	B. G.
Acide salicylique . . .	violette.	rouge violacée.	rouge brunâtre.	rouge brunâtre.	rouge brunâtre.
Salicylate de méthyle .	violette.	graduellement vers			rouge violacée.
Gaïacol	bleue.	violacée.	noirâtre.	noirâtre.	noirâtre.

Avec l'acide salicylique, les colorations sont presque identiques pour la glycérine et la M. G. : pour la première on observe une forte bande dans le jaune et une faible dans le bleu, alors que pour la seconde, il existe une très forte bande dans le jaune, et le bleu et le violet sont simplement

affaiblis. De même les colorations obtenues avec les trois derniers homologues sont presque identiques ; le spectre n'accuse aucune bande : pour E. G., le vert est affaibli, pour P. G. et B. G., le vert est à peine assombri, mais pour les trois, le bleu et le violet sont complètement absorbés.

Avec le *salicylate de méthyle*, une large bande couvrant une partie du rouge, l'orangé, le jaune et une partie du vert apparaît sur le spectre fourni par la glycérine. Cette bande se rétrécit avec l'augmentation du poids moléculaire : P. G. la donne encore, mais pour B. G., l'absorption est unilatérale faible du jaune au violet.

Avec le *gaïacol*, la coloration bleue est *spécifique* de la glycérine ; on ne peut la confondre avec les teintes provoquées par les homologues. Par dilution avec l'acide acétique, la couleur violacée, donnée par M. G., passe au gris ardoise, celle des E. G. et P. G. au gris fer, et celle de B. G. au gris brunâtre. Les spectres sont également tout à fait différents : pour la glycérine, on observe une absorption unilatérale complète du rouge et de l'orangé ; pour la M. G. on constate un affaiblissement général, principalement du jaune au bleu ; quant aux trois homologues supérieurs, l'affaiblissement général ne présente rien de caractéristique : il est un peu moins marqué aux deux extrémités du spectre.

B. — RÉACTIONS HYDRAZINIQUES

1° Réactions directes. — Dans un tube à essais, on mélange 0 cm³ 5 de G. et 0 cm³ 5 de la solution suivante : acétate de sodium 2 g., acide acétique 4 g., eau 20 g., phénylhydrazine 1 cm³, bisulfite de sodium à 36°-40° B. 1 cm³ ; et l'on porte au bain marie bouillant pendant 20 minutes, puis on laisse refroidir une heure au moins. On examine au microscope le précipité jaune qui a pu se former.

Avec la glycérine, il se fait la glycérosazone (fig. 1 de la

planche hors texte) (1) que l'on obtiendrait de la même manière à partir de la dioxyacétone : elle se présente en aiguilles flexueuses rayonnant autour d'un centre commun.

M. G. (fig. 2 et 3) donne au contraire des aiguilles nettement prismatiques, rayonnant autour d'un centre ou se plaçant en croix : cette dernière disposition est surtout visible sur la figure 2.

Les autres homologues ont fourni dans ces conditions des produits huileux, ne cristallisant pas même après plusieurs jours.

2° *Réactions indirectes.* — Dans un petit ballon à distiller, on mélange 5 cm³ de G. et 1 cm³ d'acide sulfurique pur, et l'on distille en recueillant 1 cm³ 5 à 2 cm³ de liquide. Le distillat est additionné d'un volume égal de solution d'acétate de phénylhydrazine.

Avec la glycérine, il se fait l'osazone du méthylglyoxal, ce dernier ayant pris naissance par déshydratation de la dioxyacétone ; le précipité blanc jaunâtre formé immédiatement est examiné au moins après une demi-heure de repos (fig. 4) : amas cristallins à type stellaire.

M. G. (fig. 5) fournit une osazone en forme de feuilles de fougères disposées parfois en croix.

L'osazone, donnée par les produits d'oxydation de E. G. (fig. 6) se présente en aiguilles groupées par 4 ou 5, portant parfois à leurs extrémités quelques grains arrondis en forme de massues.

Avec P. G. et B. G., on n'obtient que des produits huileux.

C. — RÉACTIONS DE RÉDUCTION

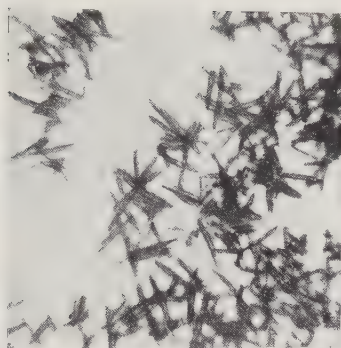
Dans une série de tubes à essais, on introduit dans le premier 0 cm³ 5 de réactif de Nessler, dans le second 0 cm³ 5 de

(1) Les microphotographies ont été prises à l'aide de l'appareil décrit par MM. FRANÇOIS et Ch. LORMAND, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1921, t. XXIX, p. 792. J'exprime ma reconnaissance à M. FRANÇOIS qui voulut bien m'initier à la pratique de sa méthode.

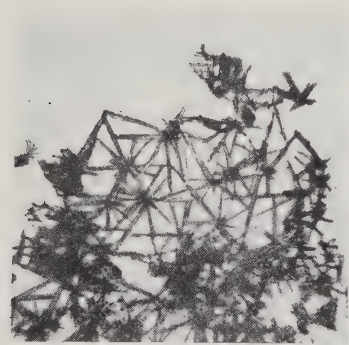
PLANCHE I.



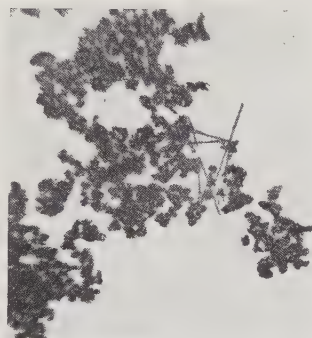
Glycérine (direct)



Méthylglycérine (direct)



Méthylglycérine (direct)



Glycérine (indirect)



Méthylglycérine (indirect)



Ethylglycérine (indirect)

liqueur de Fehling, dans le troisième $0\text{ cm}^3\text{ 5}$ de la même liqueur ferrocyanurée, dans le quatrième $0\text{ cm}^3\text{ 5}$ de réactif de Tollens et dans chacun d'eux on ajoute $0\text{ cm}^3\text{ 5}$ de G., agite et laisse reposer deux minutes.

La réduction avec le Nessler va dans tous les cas jusqu'au mercure ; avec la liqueur de Fehling, il se fait de l'oxyde cuivreux ; avec la même ferrocyanurée, un précipité blanc de ferrocyanure cuivreux ; le nitrate d'argent sodico-ammoniacal est énergiquement réduit.

Tous les liquides G. réduisent donc ces réactifs.

II. — Réactions utilisant l'action oxydante du permanganate de potassium.

L'action du permanganate sur la glycérine, d'après M. Denigès, n'est pas seulement localisée au groupe alcool secondaire ; il y a production de corps à fonction aldéhyde dont les réactions ont été utilisées pour la diagnose de ce composé.

La liqueur G. est obtenue de la manière suivante : 0 g. 10 de la glycérine à identifier dissous dans 10 cm^3 d'eau, sont additionnés de $0\text{ cm}^3\text{ 5}$ d'acide sulfurique pur ; la solution est portée à l'ébullition, puis retirée du feu et l'on y verse goutte à goutte une solution de permanganate de potassium à 2 0/0 , jusqu'à ce que la coloration persiste environ 15 secondes. La décoloration est obtenue au moyen d'une goutte de solution saturée d'acide oxalique ; on laisse refroidir avant les essais d'identification.

Aucune des réactions qui vont suivre ne sont spécifiques de la glycérine ordinaire ; les quatre homologues supérieurs les donnent identiquement et d'une manière aussi intense.

Ces essais d'identification sont les suivants :

1^o Essai à la codéine. — Dans un tube à essais, on introduit $0\text{ cm}^3\text{ 1}$ de G., $0\text{ cm}^3\text{ 1}$ de solution alcoolique de codéine

au vingtième, 2 cm³ d'acide sulfurique pur, agite et porte deux minutes au bain-marie bouillant. Dans les cinq cas, il se développe une coloration bleue teintée de vert; à l'examen spectroscopique, on observe une absorption partielle du rouge.

Or, d'après M. Denigès, cette réaction est caractéristique du méthylglyoxal. On ne peut cependant guère penser à la production de ce composé par rupture de la chaîne carbonée des quatre alcoylglycérines : il semblait plus vraisemblable de songer au glyoxal lui-même (ou à son produit d'oxydation, l'acide glyoxylique), donnant lieu à la même réaction que son homologue supérieur. L'expérience vérifie cette hypothèse.

En dissolvant 0 g. 30 à 0 g. 40 de combinaison bisulfite du glyoxal dans 10 cm³ d'eau additionnée de 1 cm³ d'acide sulfurique à 66° B. et en ajoutant goutte à goutte une solution de permanganate de potassium à 2 o/o en quantité suffisante pour oxyder l'acide sulfureux, on obtient, en opérant comme avec le produit d'oxydation des glycérines, une coloration bleue à froid (absorption complète du rouge) teintée de vert après séjour au bain-marie bouillant (absorption partielle du rouge).

M. Denigès lui-même ⁽¹⁾ a déjà signalé que le glyoxal fournit des « réactions du même ordre » que son homologue « mais souvent moins différenciées ».

Il est également vraisemblable d'admettre que l'oxydation par l'eau bromée, dans les conditions indiquées précédemment, n'a pas touché à la chaîne carbonée des alcoylglycérines puisqu'on observe des teintes nettement différentes : ces colorations seraient dues aux homologues du méthylglyoxal.

2° *Essai à la résorcine.* — Il suffit de remplacer la codéine par la résorcine dans la réaction précédente. Glycé-

(1) G. DENIGÈS, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1909, t. V, p. 651.

rine et alcoylglycérines donnent des colorations jaune orangé à froid, rouge-groseille après deux minutes de séjour au bain-marie bouillant. On observe une forte bande d'absorption dans le jaune et le vert.

La solution de glyoxal donne de l'orangé à froid et du rouge bichromate à chaud.

3^o *Essai au thymol*. — Dans les cinq essais, on obtient à froid une coloration rouge bichromate et à chaud rouge sang avec absorption de l'orangé au violet; même teinte avec le glyoxal.

4^o *Essai au β -naphтол*. — Coloration jaune rougeâtre avec fluorescence verte observée chaque fois ainsi qu'une forte bande couvrant une partie du vert et du bleu, très tenace même par dilution au moyen de 5 à 6 volumes d'acide acétique. La teinte jaune rougeâtre est obtenue également avec le glyoxal, mais on n'observe pas de fluorescence verte.

5^o *Essai au gaïacol*. — On emploie 0 cm³ 4 de G. et les mêmes doses de réactif et d'acide : toutes les colorations sont rouge-pourpre avec absorption bilatérale ne laissant passer qu'une faible bande lumineuse dans le rouge, même par dilution au moyen d'acide acétique. La solution de glyoxal donne une coloration rigoureusement identique.

6^o *Essai à l'acide salicylique*. — Il s'effectue comme l'essai au gaïacol et donne dans tous les cas (glycérine, alcoylglycérines et glyoxal) une coloration jaune avec absorption du vert au violet.

7^o *Essai au réactif de Schiff*. — Par mélange de volumes égaux de G. et de fuchsine bisulfitée, on obtient la coloration violette intense avec les glycérines; la solution de glyoxal ne réagit pas.

8^o *Essais aux réactifs de Nessler et de Fehling*. — Les liquides G. et la solution de glyoxal, neutralisés par la soude (neutralisation marquée par l'apparition du précipité permanent d'hydrate manganeux), réduisent rapidement à froid le réactif de Nessler et la liqueur de Fehling.

9° *Essai à la phénylhydrazine.* — Les liquides G., neutralisés comme il vient d'être dit, additionnés d'acide acétique jusqu'à disparition du précipité et de leur volume de solution acétique de phénylhydrazine, donnent un trouble blanc.

III — Réactions utilisant l'action oxydante du bioxyde de plomb.

Comme pour la glycérine, la chaîne carbonée des homologues est certainement coupée sous l'action de PbO^2 : il y a toujours dégagement de CO^2 et il est facile de percevoir l'odeur du formol.

M. Denigès fait observer que cette production de méthanal est tellement prédominante que les réactions de cette aldéhyde l'emportent sur celles des autres produits d'oxydation formés simultanément. « De plus..., comme elle paraît constante pour les divers polyalcools, glycol, érythrite, etc..., elle ne présente pas au point de vue analytique les avantages de spécificité qu'on réalise si bien par l'usage du brome. Toutefois, elle est d'une grande sensibilité et, à ce titre, mérite d'être retenue ».

0 g. 10 d'une glycérine dissous dans 10 cm^3 d'eau et additionnés de 0 cm^3 5 d'acide sulfurique pur sont portés à l'ébullition avec 2 g. de PbO^2 . Le liquide filtré G. et neutralisé, trouble avec le réactif de Fischer, réduit le Fehling et le Nessler, etc..., en un mot présente toutes les réactions des solutions de formol.

4 cm^3 de G. sont additionnés de 20 cm^3 d'acide sulfurique pur ($D = 1,84$) et le mélange bien homogène est réparti par 2 ou 3 cm^3 dans 5 tubes à essais. On ajoute dans ces tubes une des solutions alcooliques au vingtième des produits suivants :

1° *Phénol* : et l'on observe une coloration rouge vineux,

quelle que soit la glycérine mise en œuvre et en outre un précipité de même teinte pour la glycérine, la M. G. et l'E. G. seulement.

2° *Résorcine* : coloration rouge sang pour toutes ; le précipité se forme dans les mêmes cas qu'avec le phénol.

3° *Gaïacol* : teinte pourpre d'intensité allant en décroissant avec l'augmentation de poids moléculaire.

4° *Thymol* : coloration rouge sang et même remarque en ce qui concerne l'intensité.

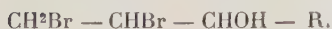
5° *Codéine* : magnifique coloration violette et même remarque en ce qui concerne l'intensité.

En somme, en opérant dans des conditions absolument identiques, il est aisé de se rendre compte que la destruction au moyen de PbO^2 est de plus en plus difficile de la glycérine à la butylglycérine et que par conséquent la quantité de formol produite va en décroissant. Pour les deux derniers homologues, les réactions les plus sensibles sont celles au gaïacol, à la résorcine et au thymol ; puis viennent les essais à la codéine et au phénol.

CHAPITRE II

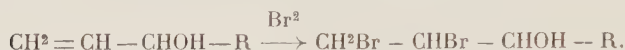
DIBROMHYDRINES 1-2, TRIBROMHYDRINES,
EPIBROMHYDRINES 2-3 DES ALCOYLGLYCÉRINES.

I — Dibromhydrines 1-2.



Ces éthers n'ont pas été isolés au cours de la synthèse des alcoylglycérines : il a été expliqué pourquoi la bromuration des vinylalcoylcarbinols était effectuée en milieu acétique.

Lorsqu'on se propose de préparer ces dibromhydrines, il suffit d'ajouter peu à peu le brome pur et sec en quantité théorique à une solution refroidie dans la glace et le sel du vinylalcoylcarbinol dans deux fois son volume d'éther anhydre. Après quelques heures, le solvant est distillé, et le résidu rectifié dans le vide; la quantité de dibromhydrine obtenue est sensiblement théorique.



Wagner ⁽¹⁾ avait fixé le brome sur le vinyléthylcarbinol et prétendait avoir isolé un bromure instable $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{OBr}^2$ perdant de l'acide bromhydrique par distillation; M. Lespieau ⁽²⁾ prépara à son tour ce dibromo-1-2-pentanol-3, le distilla sans décomposition et assura qu'il se conserve aussi bien que les dibromhydrines de la glycérine ordinaire.

En répétant l'expérience non seulement sur le vinyléthylcarbinol, mais encore sur les trois autres termes de la série, j'ai confirmé l'observation de M. Lespieau.

Les dibromhydrines 1-2 des alcoylglycérines sont des liquides incolores, très stables, à saveur brûlante extrêmement désagréable.

II. — Tribromhydrines.



Les essais ont d'abord porté sur le passage du dibromo-1-2-heptanol-3, résultant de la fixation d'une molécule de brome sur le vinylbutylcarbinol, au tribromo-1-2-3-heptane.

On a essayé l'action d'un courant d'acide bromhydrique gazeux sur la dibromhydrine maintenue à 110°-130°; dans

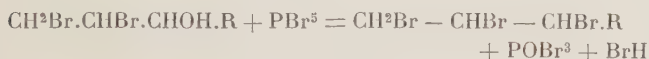
⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Loc. cit.*

ces conditions, la fonction alcool secondaire ne s'éthérifie pas.

Avec le tribromure de phosphore employé à raison d'une molécule pour trois d'alcool, l'opération ne réussit pas davantage.

Il faut recourir au pentabromure PBr^5 utilisé suivant l'équation :



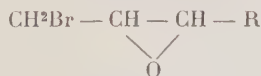
pour obtenir le résultat désiré.

D'autres auteurs ont signalé le fait que l'acide bromhydrique gazeux à 110° n'éthérifie pas la fonction alcool secondaire. M. Pariselle (¹), par exemple, a montré que la monométhylène d'un butanetriol $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CH}^3$ traitée à 115° par un courant d'acide bromhydrique à refus est transformée en dibromo-1-4-butanol-2, $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$: il y a eu déméthylation, éthérification des fonctions alcool primaire, mais la fonction alcool secondaire n'a pas été touchée ; de même $\text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2$



donne $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$ dans les mêmes conditions, etc... Par contre, le même auteur a transformé aisément la tribromhydrine de l'érythrite en tétrabromhydrine au moyen de PBr^5 en excès à 150° .

III. — Epibromhydrines 2-3.



M. Lespieau a antérieurement préparé l'épibromhydrine

(¹) H. PARISELLE, *Ann. Ch. et Ph.*, 8^e série, 1911, t. XXIV, p. 352, 365, 405, 407.

de l'éthylglycérine par action de l'éthylate de sodium sur le dibromo-1-2-pentanol-3.

J'ai suivi, pour l'obtenir, une autre méthode courante applicable d'ailleurs à ses homologues : la molécule d'acide bromhydrique est enlevée aux dibromhydrines en solution dans l'éther anhydre par la potasse solide finement pulvérisée et récemment fondue ; la réaction est facilitée par des agitations répétées. Après décantation et lavage à l'éther du bromure formé et de l'alcali en excès, le solvant est distillé et le résidu est fractionné dans le vide.

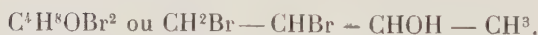
Le rendement atteint par ce procédé 50 à 60 o/o de la quantité théorique ; il se fait toujours des produits de queue dans lesquels on a simplement dosé le brome ; le résultat obtenu pour celui qui se forme dans la préparation de l'épibromhydrine de l'éthylglycérine correspond assez bien aux chiffres calculés pour un polymère de celle-ci. Wurtz a d'ailleurs montré que l'oxyde d'éthylène peut se combiner avec le glycol en donnant un diéthylèneglycol qui peut lui-même se déshydrater en fournissant un oxyde diéthylénique.

Les épibromhydrines des alcoylglycérines sont des liquides incolores à odeur assez agréable aussi stables que les dibromhydrines.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Dibromhydrines 1-2.

1° *Dibromhydrine de la méthylglycérine,*
dibromo-1-2-butanol-3,



En conduisant l'opération suivant la technique indiquée, et maintenant le produit brut 24 heures dans le vide sur de la

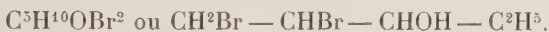
soude, pour éliminer le brome non combiné ou les traces de BrH formées, la dibromhydrine distille entre 102^0 et 105^0 sous 13 mm.

$D_4^0 = 1,9764$	$D_4^{20} = 1,9443$	$N_D^{23} = 1,54053$
R. M. trouvé : 37,56	calculé (B.) : 37,78	(R. E.) : 37,73

Analyse :

Subst. : 0 g. 2330	BrAg : 0 g. 3766
Trouvé Br o/o : 68,77	calculé o/o : 68,96 pour $C^4H^8OBr^2$

*2° Dibromhydrine de l'éthylglycérine,
dibromo-1-2-pentanol-3,*



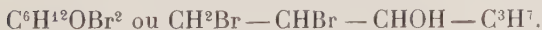
M. Lespieau indique pour ce composé le point d'ébullition 105^0 - 109^0 sous 13 mm. : j'ai trouvé 112^0 - 115^0 sous 15 mm. et 122^0 - 124^0 sous 22 mm.

$D_4^0 = 1,8558$	$D_4^{19} = 1,8284$	$N_D^{20} = 1,53276$
R. M. trouvé : 41,74	calculé (B.) : 42,39	(R. E.) : 42,34

Analyse :

Subst. : 0 g. 2652	BrAg : 0 g. 4106
Trouvé Br o/o : 65,8	calculé o/o : 65,04 pour $C^5H^{10}OBr^2$

*3° Dibromhydrine de la propylglycérine,
dibromo-1-2-hexanol-3,*



Le corps rectifié bout à 126^0 - 129^0 sous 13 mm. et possède les constantes suivantes :

$D_4^0 = 1,7513$	$D_4^{19} = 1,7249$	$N_D^{23} = 1,52307$
R. M. trouvé : 46,15	calculé (B.) : 46,99	(R. E.) : 46,96

Analyse :

Subst. : 0 g. 2011	BrAg : 0 g. 2900
Trouvé Br o/o : 61,37	calculé o/o : 61,54 pour $C^6H^{12}OBr^2$

*4^o Dibromhydrine de la butylglycérine,
dibromo-1-2-heptanol-3,*



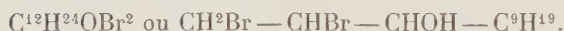
Cet éther distille entre 132° et 133° sous 12 mm.

$D_4^0 = 1,6384$ $D_4^{17} = 1,6133$ $N_D^{16} = 1,51916$
R. M. trouvé : 51,56 calculé (B.) : 51,59 (R. E.) : 51,58

Analyse :

Subst. : 0 g. 2310 BrAg : 0 g. 3184
Trouvé Br o/o : 58,5 calculé o/o : 58,4 pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{OBr}^2$

*5^o Dibromhydrine de la nonylglycérine,
dibromo-1-2-dodécanol-3,*



Le point d'ébullition de ce composé décrit dans la première partie est de 170° environ sous 12 mm.

II. — Tribromhydrines.

*1^o Tribromhydrine de la méthylglycérine,
tribromo-1-2-3-butane,*



A 6 g. de dibromobutanol, on ajoute peu à peu 11 g. de PBr^5 ; la température s'élève d'une vingtaine de degrés. Le mélange est porté une demi-heure au bain-marie bouillant; le dégagement d'acide bromhydrique est assez abondant. Après refroidissement, le produit de la réaction est versé dans la glace : on extrait au chloroforme, sèche la solution obtenue, distille le solvant, et rectifie dans le vide. Le tribromobutane passe à 110°-113° sous 19 mm.

$D_4^0 = 2,2186$ $D_4^{16} = 2,1904$ $N_D^{15} = 1,56912$
 R. M. trouvé : 44,14 calculé (B.) : 44,14 (R. E.) : 43,96

Analyse :

Subst. : 0 g. 2470 BrAg : 0 g. 4695
 Trouvé Br o/o : 80,9 calculé o/o : 81,3 pour $C^4H^7Br^3$

Charon ⁽¹⁾ a obtenu ce composé par une voie toute différente : il a fixé le brome sur le bromo-1-butène-2, $CH^2Br - CH = CH - CH^3$, et indiqué comme constantes :

$Eb_{21} = 113^0-114^0$ $D^0 = 2,2195$.

*2° Tribromhydrine de l'éthylglycérine,
 tribromo-1-2-3-pentane,*

$C^5H^9Br^3$ ou $CH^2Br - CHBr - CHBr - C^2H^5$.

A la manière décrite plus haut, 10 g. de tribromhydrine distillant à 125^0-128^0 sous 21 mm. ont été préparés à partir de 12 g. de dibromopentanol.

$D_4^0 = 2,1166$ $D_4^{14} = 2,0952$ $N_D^{14} = 1,56219$
 R. M. trouvé : 47,85 calculé (B.) : 48,74 (R. E.) : 48,58

Analyse :

Subst. : 0 g. 3443 BrAg : 0 g. 6277
 Trouvé Br o/o : 77,57 Calculé o/o : 77,67 pour $C^5H^9Br^3$

*3° Tribromhydrine de la propylglycérine,
 tribromo-1-2-3-hexane,*

$C^6H^{11}Br^3$ ou $CH^2Br - CHBr - CHBr - C^3H^7$.

L'expérience a été effectuée sur 13 g. de dibromohexanol et 22 g. PBr^5 , et donne 9 g. de tribromohexane passant à 137^0-141^0 sous 21 mm., soit 56 o/o de la quantité théorique.

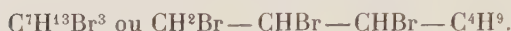
(1) E. CHARON, *Ann. Ch. et Ph.*, 7^e série, 1899, t. XVII, p. 239.

$D_4^0 = 1,9144$	$D_4^{13} = 1,8969$	$N_D^{13} = 1,54518$
R. M. trouvé : 53,7	calculé (B.) : 53,34	(R. E.) : 53,20

Analyse :

Subst. : 0 g. 2597	BrAg : 0 g. 4510
Trouvé Br o/o : 73,9	calculé o/o : 74,3 pour $C^6H^{11}Br^3$

*4° Tribromhydrine de la butylglycérine,
tribromo-1-2-3-heptane,*



Cet éther distille à 148^0-149^0 sous 27 mm. et possède les constantes suivantes :

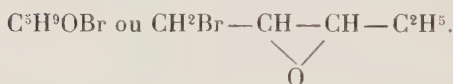
$D_4^0 = 1,8503$	$D_4^{16} = 1,8274$	$N_D^{16} = 1,53947$
R. M. trouvé : 57,81	calculé (B.) : 57,95	(R. E.) : 57,82

Analyse :

Subst. : 0 g. 3386	BrAg. : 0 g. 5650
Trouvé Br o/o : 71,01	calculé o/o : 71,21 pour $C^7H^{13}Br^3$

III. — Epibromhydrines.

*1° Epibromhydrine de l'éthylglycérine,
oxy-2-3-bromo-1-pentane,*



Dans un flacon de 2 litres à 2 l. 5 bouché à l'émeri, on introduit 172 g. de vinyléthylcarbinol (2 mol.) et 1.100 cm³ d'éther anhydre ; et l'on ajoute 320 g. de brome (2 mol.) dans la solution maintenue à basse température à la manière décrite plus haut. Après 24 heures de repos, la solution éthérée de dibromopentanol est refroidie de nouveau dans la

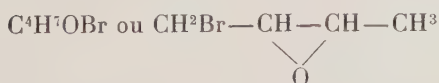
glace et le sel, puis 250 g. de potasse que l'on vient de fondre et de pulvériser aussi finement que possible sont introduits par fractions de 30 g. environ à la fois; la quantité de potasse est un peu plus du double de la quantité théorique nécessaire pour enlever BrH. On laisse reprendre lentement la température ordinaire et maintient en contact ainsi quatre jours pendant lesquels le flacon est placé de temps à autre sur un chariot à secousses. La solution éthérée est décantée; le mélange de bromure de potassium et de potasse en excès est épuisé au Soxhlet à l'éther. Les liqueurs éthérées sont réunies et le solvant éliminé au moyen d'une colonne efficace; par distillation à la pression ordinaire du résidu, 226 g. d'épibromhydrine brute passent entre 160° et 173° et fournissent environ 180 g. de produit très pur distillant entre les limites indiquées par M. Lespieau: 165°-166°. Ce résultat correspond à un rendement de 54 o/o de la théorie.

Dans les produits de queue, on trouve une fraction importante bouillant vers 150° sous 23 mm. qui donne à l'analyse les chiffres suivants:

	Substance	BrAg	Br o/o
I	0,4399	0,4777	46,2
II. . . .	0,3340	0,3682	46,9
	Calculé pour (C ⁵ H ⁹ OBr) ⁿ 48,4		

Les résultats se rapprochent du chiffre théorique correspondant à un polymère de l'épibromhydrine initiale.

2° *Epibromhydrine de la méthylglycérine*,
oxy-2-3-bromo-1-butane,



Cette combinaison glycidique distille à 142°. 144°.

$$D_4^0 = 1,493_2 \quad D_4^{18} = 1,468_7 \quad N_D^{18} = 1,4685_6$$

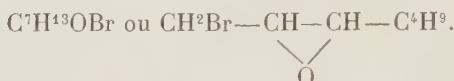
R. M. trouvé : 28,6 calculé (B.) : 27,97 (R. E.) : 27,88 ⁽¹⁾

Analyse :

Subst. : 0 g. 3372 BrAg : 0 g. 4036

Trouvé Br o/o : 50,93 calculé o/o : 52,9 pour C⁴H⁷OBr

3° *Epibromhydrine de la butylglycérine,*
oxy-2-3-bromo-1-heptane,



A partir de 11 g. 40 de vinylbutylcarbinol (0 mol. 1), j'ai obtenu 10 g. d'épibromhydrine (Rendement 52 o/o) passant à 91° sous 11 mm. ou à 202°-205° à la pression ordinaire ; elle possède une odeur anisée agréable.

$$D_4^{17} = 1,246_8 \quad N_D^{13} = 1,4675_7$$

R. M. trouvé : 42,9 Calculé (B.) : 41,78 (R. E.) : 41,73

Analyse :

Subst. : 0 g. 3300 BrAg : 0 g. 3110

Trouvé Br o/o : 40,1 Calculé o/o : 41,4 pour C⁷H¹³OBr.

CHAPITRE III

ETHERS ORGANIQUES DES ALCOYLGLYCÉRINES

I. — Ethers tribenzoïques.

En suivant la technique indiquée par Lipp et Miller ⁽²⁾ pour la préparation de la tribenzoïne de la glycérine ordi-

(¹) Pour la valeur à attribuer à la réfraction atomique de l'oxygène, on a pris dans ces calculs le module fixé pour l'oxygène de la fonction éther-oxyde.

(²) A. LIPP et P. MILLER. *Journ. für prakt. Chem.*, 1913, t. LXXXVIII, p. 361.

naire, il est aisé d'obtenir les dérivés correspondants de la méthyl- et de l'éthylglycérine.

Le procédé consiste à traiter la glycérine (1 mol.) par un excès de chlorure de benzoyle (5 mol.) en présence de soude à basse température ; le rendement atteint 85 o/o ; quand on emploie moins de 5 molécules d'agent d'éthérification, sans tomber d'ailleurs au-dessous des trois qui sont nécessaires, le rendement peut s'abaisser jusqu'à 45-50 o/o, par formation simultanée d'éther dibenzoïque ; enfin, si la glycérine est en excès, on obtient à la fois les dérivés mono-di- et tribenzoylés.

Je n'ai préparé que les éthers des deux premiers termes, c'est-à-dire ceux des méthyl- et éthylglycérines qui sont liquides ; les propyl- et butylglycérines se caractérisant d'elles-mêmes par leur point de fusion.

1° *Tribenzoïne de la méthylglycérine,*



5 g. de méthylglycérine sont dissous dans 140 cm³ de soude à 10 o/o et la solution est refroidie dans un mélange réfrigérant ; 33 g. de chlorure de benzoyle sont ajoutés goutte à goutte et pendant toute la durée de l'addition le mélange est agité mécaniquement avec vigueur. La température est maintenue aux environs de 0°. Finalement une masse crémeuse formée par l'éther benzoïque et le chlorure de benzoyle en excès se sépare de la solution ; le tout est transvasé dans un flacon à large ouverture contenant 400 à 500 cm³ de soude à 2 o/o que l'on place pendant quelques heures sur un chariot à agiter. Au bout de ce temps, le corps s'est concrété en une boule assez dure que l'on retire aisément de la solution alcaline.

L'éther benzoïque n'étant pas facile à sécher sous cette

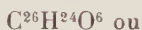
forme est traité par l'éther de pétrole (Eb. $< 75^{\circ}$) : il se sépare une certaine quantité d'eau entraînant une partie du produit. La solution pétroléique mise à cristalliser abandonne après dessiccation une poudre cristalline fusible à 75° - 76° , qui recristallisée dans l'alcool à 95° fournit des houppes caractéristiques fusibles à 79° - 80° ; le point de fusion ne change pas par une nouvelle cristallisation.

Analyse :

Subst. : 0 g. 5430 KOH alc. 0,5N : 7 cm³ 75
 Trouvé ac. benz. o/o : 87,06 Calculé o/o : 87,55 pour C²⁵H²²O⁶

La partie de l'éther benzoïque entraînée avec l'eau, mise à cristalliser dans l'alcool donne des sphérules fusibles à 76° et ressemblant à des pastilles de potasse; une seconde cristallisation dans le même solvant amène le point de fusion à 79° . Les liqueurs mères en abandonnent une seconde fois : en tout, j'ai recueilli 4 g. 40 de tribenzoïne.

2^o Tribenzoïne de l'éthylglycérine,



En mettant en œuvre 5 g. d'éthylglycérine, 125 cm³ de soude à 10 o/o et 29 g. 20 de chlorure de benzoyle et suivant la technique précédente, on obtient 1 g. 70 d'éther tribenzoïque se présentant en sphérules cristallisées fusibles à 99° - 100° (Bloc Maquenne).

Analyse :

Subst. : 0 g. 4060 KOH alc. 0,5N : 5 cm³ 6
 Trouvé ac. benz. o/o : 84,1 Calculé o/o : 84,7 pour C²⁶H²⁴O⁶

Le faible rendement obtenu permettait de songer à la formation concomitante de mono- ou de dibenzoïne; de fait, les liqueurs mères alcooliques évaporées à sec laissent un sirop

incristallisable qui fournit à l'analyse des chiffres voisins de ceux requis pour le dibenzoate :

Subst. : 1 g. 0,727	KOH alc 0,5N : 12 cm ³ 8
Trouvé ac. benz. o/o : 72,8	Calculé o/o : 74,3 pour C ¹⁹ H ²⁰ O ⁵

II. — Ethers triacétiques.

Les dérivés triacétylés des alcoylglycérines ont été décrits dans la première partie de ce travail. J'ai réuni ci-dessous les points d'ébullition :

Triacétine de la méthylglycérine : 142°-145° sous 12 mm.

Triacétine de l'éthylglycérine : 156°-158° sous 21 mm.

Triacétine de la propylglycérine : 157°-159° sous 15 mm.

Triacétine de la butylglycérine : 174° sous 21 mm

TROISIÈME PARTIE

ACTION DES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS MIXTES SUR L'ÉPIBROMHYDRINE DE L'ÉTHYLGLYCÉRINE

Des travaux de MM. Fourneau et Tiffeneau ⁽¹⁾ résumant et complétant ceux de Iotsitsch ⁽²⁾ et de M. Kling ⁽³⁾ concernant l'action des organo-magnésiens sur l'épichlorhydrine de la glycérine, il résulte que le groupement fonctionnel oxyde d'éthylène réagit plus rapidement que l'atome de chlore de cette combinaison glycidique; en outre, les produits de la réaction diffèrent suivant que le composé organo-métallique mis en œuvre est alcoylé ou arylé.

Il était intéressant de connaître s'il en serait de même en présence d'une combinaison glycidique d'une alcoylglycérine: j'ai choisi l'épibromhydrine de l'éthylglycérine (oxy-2-3-bromo-1-pentane) et les résultats expérimentaux sont à très peu près comparables à ceux que l'on obtient avec l'épichlorhydrine de la glycérine ordinaire.

Que l'on fasse réagir le bromure d'éthyle-magnésium ou le bromure de phényle-magnésium sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine, il se fait principalement une dibromhydrine de cette alcoylglycérine. Le second halogène se place-t-il en 2 ou en 3? La transformation en amino-alcools et dérivés, l'oxydation ménagée puis complète, d'une part de la dibromhydrine 1-2 obtenue synthétiquement à partir du vinyléthylcar-

⁽¹⁾ E. FOURNEAU et M. TIFFENEAU. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1907, t. I, p. 1227.

⁽²⁾ I. IOTSITSCH. *Soc. Phys. Chim. Russe*, 1902, t. XXXIV, p. 96, et 1904, t. XXXVI, p. 6.

⁽³⁾ A. KLING. *C. R.*, 1903, t. CXXXVII, p. 756.

binol et d'autre part de la dibromhydrine isolée des réactions précédentes permettent de trancher la question en faveur de la seconde hypothèse : on obtient donc, comme dans le cas de la glycérine ordinaire, une dihalohydrine 1-3.

Enfin, relativement au mécanisme de la réaction, M. Blaise⁽¹⁾ ayant interprété par un mode de scission anormal des organo-magnésiens l'action de ces composés sur l'oxyde d'éthylène, M. Grignard⁽²⁾ montra que la bromhydrine formée résultait d'une réaction secondaire entre le bromure de magnésium provenant de la décomposition par l'eau du complexe et l'oxyde d'éthylène non attaqué : c'est cette dernière interprétation que mes premières expériences m'empêchaient d'adopter tout d'abord qui est restée, en définitive, d'accord avec les faits observés dans ce cas particulier.

J'étudierai : l'action des combinaisons organo-magnésiennes alcoylées sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine ; puis, celle des combinaisons arylées ; ensuite, celle des sels haloïdes de magnésium ; enfin, la caractérisation de la dibromhydrine formée dans les trois réactions précédentes.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS ALCOYLÉS

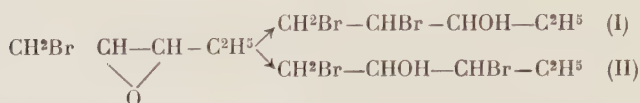
On sait nettement à présent (voir le résumé des controverses dans le mémoire de MM. Fourneau et Tiffeneau, *loc. cit.*) que le bromure d'éthyle-magnésium réagit sur l'épichlorhydrine de la glycérine en donnant exclusivement la chlorobromhydrine symétrique.

Le même composé transforme l'épibromhydrine de l'éthylglycérine en dibromhydrine ; mais, suivant l'endroit où se

(1) E.-E. BLAISE. *C. R.*, 1902, t. CXXXIV, p. 551.

(2) V. GRIGNARD. *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 1903, t. XXIX, p. 946.

fait la coupure du chaînon oxydique, on peut prévoir les deux isomères suivants (I) et (II) :



Les expériences relatées dans le quatrième chapitre prouvent qu'il se forme le *dibromo-1-3-pentanol-2* (II) : l'analogie est complète avec la glycérine ordinaire, le second atome d'halogène se fixe sur le carbone du groupement oxyde d'éthylène le plus éloigné du premier.

Expériences :

I. — On condense 33 g. d'épibromhydrine de l'éthylglycérine, soit un cinquième de molécule, avec un magnésien obtenu à partir de 6 g. de magnésium et 30 g. de bromure d'éthyle.

L'addition d'épibromhydrine est effectuée lentement, mais le dégagement de chaleur est si faible qu'il est inutile de refroidir. Bien après que cette addition est terminée, il se produit un dégagement gazeux assez régulier.

Le complexe est décomposé le lendemain par la glace et l'acide sulfurique dilué et l'opération continuée comme d'ordinaire.

20 g. de dibromopentanol (théorie : 49 g.) distillent sous 16 mm. entre 109° et 111° : le produit incolore brunit légèrement à la lumière après quelques heures d'exposition et possède une très faible odeur éthérée et la saveur brûlante des dibromhydrines.

Analyses et constantes, effectuées ou déterminées, sur la fraction de cœur du produit redistillé passant à 119°-119°5 sous 23 mm. :

$D_4^{28} = 1,7296$	$D_4^{24} = 1,725$	$N_D^{25,5} = 1,5188_0$
R. M. trouvé : 43,3	Calculé (B) : 42,39	(R. E.) : 42,34

Dosage de Br :

	Substance	BrAg	Br o/o
I	0,3462	0,5167	63,5
II	0,2653	0,3955	63,3
	Calculé pour $C^5H^{10}OBr^2$		65,0

Combustion :

Subst., 0 g. 3204; CO^2 , 0,3037; H^2O , 0,1312			
Trouvé : C o/o	25,8;	H o/o	4,5
Calculé : C o/o	24,4;	H o/o	4,06 pour $C^5H^{10}OBr^2$

II. — Cette seconde condensation ne diffère de la première que par la température de réaction : l'épibromhydrine a été ajoutée au bromure d'éthyle-magnésium refroidi au préalable dans la glace et le sel. Laissant lentement reprendre la température ordinaire, on observe le même dégagement gazeux que dans l'expérience précédente (le gaz renferme 30 à 35 o/o d'éthylène).

En outre, après un contact d'une nuit, l'éther a été distillé au bain-marie et le contenu du ballon soumis à l'action du vide au bain-marie dans le but de chasser l'épibromhydrine inattaquée, tout comme dans les expériences de M. Grignard (*loc. cit.*) sur l'oxyde d'éthylène : dans le récepteur bien refroidi dans un mélange réfrigérant, on ne recueille d'ailleurs pas trace de ce corps.

La masse blanche neigeuse résiduelle est décomposée à la manière habituelle, par l'eau, puis par un acide dilué. La dibromhydrine obtenue passe à 115°-117° sous 20 mm. après plusieurs fractionnements.

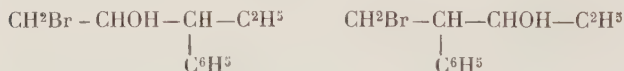
Avant cette température, il distille quelques gouttes d'un composé bromé et non saturé titrant 20 o/o de brome : la petite quantité isolée n'a pas permis d'en déterminer la constitution; ce n'est, en tous cas certainement pas la monobromhydrine qui résulterait de la réaction normale, celle-ci contenant 41 o/o de Br et ne fixant pas ce métalloïde.

CHAPITRE II

ACTION DES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS ARYLÉS

A l'inverse de ce qui se passe avec les magnésiens alcoylés, l'épichlorhydrine de la glycérine donne avec le bromure de phényle-magnésium, d'après MM. Fourneau et Tiffeneau, de la chlorobromhydrine de la glycérine, la chlorhydrine normale, éther de l'alcool benzylglycolique, et un phényl-chloropropène qui diffère de cet éther par perte d'une molécule d'eau.

Pareillement, l'épibromhydrine de l'éthylglycérine conduit principalement au dibromopentanol, comme dans la condensation avec un magnésien alcoylé ; puis intermédiairement, à des traces d'un corps non saturé, non isolé, souillant les dernières fractions de la dibromhydrine ; enfin, à la monobromhydrine attendue qui peut avoir l'une des deux structures suivantes (plus probablement la première par analogie avec ce qui se passe lorsqu'on met en jeu l'épichlorhydrine de la glycérine ordinaire) :



Ce dérivé est mélangé d'une telle quantité de diphényle qu'il est impossible de l'en séparer par distillation, de sorte qu'il fût caractérisé par transformation en amino-alcool par action ultérieure de la diéthylamine sur le mélange de carbure et de bromhydrine.

Expériences :

La condensation de 33 g. d'épibromhydrine de l'éthylglycérine avec le bromure de phényle-magnésium (6 g. Mg et 38 g. $\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}$) est effectuée dans un mélange réfrigérant.

Après un repos d'au moins 12 heures, la décomposition est effectuée à la manière habituelle.

Après rectification dans le vide, on parvient à séparer : d'abord quelques grammes de bromobenzène et très peu d'épibromhydrine inaltérés repassant respectivement à la pression ordinaire à 154° et 167° ; puis sous 20 mm. :

I.	14 g. entre 113° et 116°
II.	5 g. entre 116° et 130°
III.	7 g. entre 130° et 195°

La fraction I est de la dibromhydrine pure ($D_4^{20} = 1,72$) formée en quantité prépondérante, mais extrêmement difficile à séparer par fractionnement du composé non saturé contenu dans la fraction suivante : il a fallu cinq tours de rectification pour aboutir au résultat consigné ci-dessus.

En rectifiant à nouveau la fraction II, il distille 3 g. environ entre 116° et 120° sous la même pression constitués par de la dibromhydrine et vraisemblablement par un phénylbromopentène : le corps fixe en effet énergiquement le brome en solution chloroformique et alors que la dibromhydrine titre 65 o/o de brome et pèse 1,72, la fraction isolée contient 50 o/o de Br et a une densité de 1,6.

Analyses :

	Substance	BrAg	Br o/o
I. . . .	0,2720	0,322	50,4
II. . . .	0,3955	0,466	50,1

La fraction III distille avec cristallisation abondante de diphényle dans le réfrigérant. Les 7 g. recueillis sont traités en tube scellé, 10 heures à 125° par 6 g. de diéthylamine en ajoutant au mélange 5 g. de benzine. Le bromhydrate de diéthylamine est essoré (2 g. 50 obtenus) et le filtrat soumis aux manipulations décrites par M. Fourneau ⁽¹⁾ pour ces

(1) E. FOURNEAU, *Journ. Ph. et Ch.*, 6^e série, 1904, t. XX, p. 485,

genres de préparations. Je les rappelle une fois pour toutes celles qui suivront : le bromhydrate est lavé à fond au benzène ; les deux tiers environ du benzène sont distillés pour éliminer l'amine en excès ; les corps basiques sont enlevés par l'acide chlorhydrique dilué et cette solution acide est épuisée à l'éther pour enlever les corps neutres ; enfin les bases sont libérées par le carbonate de sodium et la soude, la liqueur étant extraite à l'éther ; après séchage de la solution étherée sur carbonate de potassium, élimination du solvant, le résidu est soumis au fractionnement.

On n'obtient ici que 1 g. d'amino-alcool passant vers 150°-155° sous 19 mm., donnant au titrage les chiffres suivants en présence de sulfoalizarine comme indicateur :

Substance	SO ⁴ H ² 0,2 N	Calculé pour C ¹⁵ H ²⁵ ON
0,2884	6 cm ³ 3	6 cm ³ 1
0,4421	9 cm ³ 75	9 cm ³ 4

L'amino-alcool est donc bien un *diéthylaminophénylpentanol* correspondant aux phénylbromopentanol isomères signalés plus haut.

CHAPITRE III

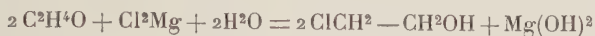
ACTION DES HALOGÉNURES DE MAGNÉSIUM

J'ai été amené à étudier systématiquement l'action du chlorure et du bromure de magnésium sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine pour les raisons suivantes.

Wurtz ⁽¹⁾, dès 1860, a signalé les propriétés basiques de l'oxyde d'éthylène ; en particulier, si on le mêle à une solution concentrée de chlorure de magnésium, la magnésie est

(¹) A. WURTZ, *C. R.*, 1860, t. L, p. 1197.

précipitée au bout de quelques heures et il se forme de la monochlorhydrine :



De nombreux auteurs, entre autres M. Pariselle ⁽¹⁾, rappellent que la précipitation de la magnésie d'une solution hydro-alcoolique de Cl^2Mg est une propriété générale des oxydes d'éthylène α .

D'autre part, du point de vue mécanisme de réaction entre composés organo-magnésiens et oxyde d'éthylène, M. Grignard ⁽²⁾ fait reposer son interprétation sur la transformation découverte par Wurtz.

Il était donc naturel de vérifier si les sels haloïdes de magnésium transformaient bien l'épibromhydrine de l'éthylglycérine en dibromhydrine ; sinon, il fallait admettre, dans ce cas particulier, la scission anormale des composés organo-magnésiens imaginée par M. Blaise ⁽³⁾.

Un examen rapide apporterait une preuve en faveur de la théorie de M. Blaise.

En effet, lorsqu'on lit sans autre précision, que la solution hydroalcoolique de Cl^2Mg est un réactif des oxydes d'éthylène α , on est tenté d'opérer ainsi : on introduit dans un tube à essai une goutte ou deux du produit relativement rare, le corps à fonction oxyde d'éthylène, auquel on ajoute 1 cm³ environ d'une solution du sel de magnésium à 10 o/o dans l'alcool à 30° et si le trouble n'apparaît pas à la température ordinaire, on chauffe graduellement jusqu'à obtenir ce résultat. Or, si l'on opère ainsi, en faisant réagir soit le chlorure, soit le bromure de magnésium sur les épibromhydrines des éthyl- ou butyl-glycérines, il n'y a aucune précipitation de magnésie ni à froid, ni à chaud : la petite quantité de

⁽¹⁾ H. PARISELLE, *Ann. Ch. et Ph.*, 8^e série, 1911, t. XXIV, p. 376.

⁽²⁾ *Loc. cit.*

⁽³⁾ *Loc. cit.*

magnésie libérée est soluble dans l'excès de l'halogénure de magnésium.

Il est donc nécessaire de faire entrer les constituants en réaction dans les proportions indiquées par l'équation de Würtz, soit deux molécules du corps à fonction oxyde d'éthylène pour une de sel de magnésium.

Ainsi, lorsqu'on chauffe une solution concentrée de *bromure* de magnésium dans l'eau alcoolisée avec de l'épibromhydrine de l'éthylglycérine en excès, le précipité de magnésie apparaît après quelques instants d'ébullition; en mettant en œuvre l'épibromhydrine de la butylglycérine dans les mêmes conditions, il faut maintenir la solution limpide au moins une demi-heure au bain-marie bouillant avant d'obtenir un louche appréciable.

Mais dans le cas où l'on se sert de *chlorure* de magnésium et d'épibromhydrine de l'éthylglycérine en excès, le précipité n'apparaît pas après cinq minutes d'ébullition. C'est à une autre cause tout à fait accidentelle qu'il faut rapporter cet insuccès : la plupart des chlorures de magnésium commerciaux desséchés, même étiquetés purs, renferment encore du chlorhydrate d'ammoniaque non volatilisé, en quantité appréciable; comme la réaction entre les constituants est loin d'être aussi facile qu'entre l'épichlorhydrine de la glycérine ordinaire et le bromure ou l'iodure de magnésium (qu'il suffit d'agiter à froid pour obtenir à peu près quantitativement la chlorobromhydrine ou la chloriodhydrine), la faible quantité de magnésie libérée est soluble dans le sel ammoniac présent.

Ainsi donc, il est indispensable, dans les cas où la réaction est très lente, de mettre en œuvre au moins deux molécules du corps à groupement fonctionnel oxyde d'éthylène pour une de sel de magnésium et de vérifier la pureté du réactif employé.

N'ayant pas songé tout de suite à la présence possible du chlorhydrate d'ammoniaque dans le chlorure de magné-

sium, j'ai également fait réagir l'épibromhydrine de l'éthylglycérine sur les halogénures de magnésium en tube scellé à 125°. Avec le chlorure, il se précipite en 6 heures la moitié de la quantité théorique de magnésie exigée par l'équation de Wurtz; avec le bromure, il ne s'en précipite pas : il se forme sans doute des oxybromures solubles, car à la distillation, on ne retrouve guère d'épibromhydrine inaltérée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° Action du bromure de magnésium sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine à 100°.

A 11 g. d'épibromhydrine on ajoute 9 g. 70 de $\text{Br}^2\text{Mg} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ dissous dans 5 cm³ d'eau, puis de l'alcool absolu jusqu'à obtenir une solution homogène et limpide, soit 21 cm³, que l'on maintient au bain-marie bouillant dans un appareil à reflux pendant une dizaine d'heures. Le précipité de magnésie se fait dans les dix premières minutes de l'ébullition. Après refroidissement, on filtre, lave la magnésie à l'alcool et la sèche (obtenu 0 g. 60, théorie 1 g. 33).

On élimine par distillation la majeure partie de l'alcool et le résidu est versé dans l'eau pour dissoudre le bromure de magnésium n'ayant pas réagi; on épuise à l'éther, sèche la solution éthérée au sulfate de sodium anhydre, élimine le solvant et rectifie dans le vide.

Sous 23 mm. passent d'abord vers 65°-67°, 2 g. 50 d'épibromhydrine inaltérée qui redistillent à 164°-166° à la pression ordinaire; on recueille ensuite 4 g. de dibromhydrine entre 114° et 116°.

Dosage de Br :

Substance : 0,2895	BrAg : 0,421
Trouvé Br o/o : 61,8	Calculé o/o : 65,04 pour $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{OBr}^2$

Le produit n'est pas tout à fait pur ($D_4^{20} = 1,68$ au lieu

de 1,72): la petite quantité isolée n'a pas permis un fractionnement plus serré.

2° Action du chlorure de magnésium sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine à 125°.

L'opération est conduite de la même manière avec Cl^2Mg au lieu de Br^2Mg et en maintenant le mélange en tube scellé à 125° pendant 6 heures. Pour 5 g. 5 d'épibromhydrine mise en œuvre, on recueille 0 g. 32 de magnésie (théorie : 0 g. 66). La rectification permet d'isoler à la pression ordinaire un peu d'épibromhydrine inaltérée et d'observer deux paliers, l'un à 185°-188°, l'autre à 208°-212° : le premier correspondrait à la chlorobromhydrine $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHOH} - \text{CHCl} - \text{C}^2\text{H}^5$, le second, inattendu, à la dibromhydrine $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHOH} - \text{CHBr} - \text{C}^2\text{H}^5$. L'analyse qualitative effectuée au moyen des réactifs sensibles de Denigès pour le brome, et de Villiers et Fayolle pour le chlore, décèle cependant ces deux halogènes dans les deux fractions séparées.

3° Action du bromure de magnésium sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine à 125°.

Même technique en tube scellé que dans l'expérience précédente avec Br^2Mg . Après 6 heures il ne s'est formé aucun précipité; après 14 heures, pas davantage et le contenu du tube a légèrement bruni.

La rectification fournit des traces d'épibromhydrine inaltérée et de la dibromhydrine.

4° Action du chlorure de magnésium sur l'épichlorhydrine de la glycérine ordinaire à 125°.

En opérant sur 2 g. d'épichlorhydrine, 1 g. Cl^2Mg , 2 cm^3 eau et 5 cm^3 alcool absolu et maintenant 6 heures à 125°,

j'ai recueilli 0 g. 24 de MgO (théorie 0,43) ; le liquide distillé se sépare nettement en une fraction insignifiante d'épichlorhydrine non touchée (Eb. 117°) et une partie, la plus importante, (Eb. 174°) qui est bien la dichlorhydrine symétrique.

CHAPITRE IV

CARACTÉRISATION DU DIBROMO-1-3-PENTANOL-2

Il importait de fixer le point de coupure de la chaîne oxydique de l'épibromhydrine de l'éthylglycérine lorsqu'on la transforme en dibromhydrine, soit par action des organomagnésiens, soit ce qui revient au même par action directe du bromure de magnésium.

En d'autres termes, le dibromopentanol formé pouvait répondre à l'une des deux formules de constitution :



Par analogie avec ce qui se passe dans le cas de l'épichlorhydrine de la glycérine ordinaire, il y avait lieu de croire que le produit de transformation serait la dibromhydrine 1-3, et cette hypothèse s'est trouvée vérifiée par des voies très différentes.

Remarquons en effet que la dibromhydrine 1-2 a été obtenue synthétiquement par fixation du brome sur la double liaison du vinyléthylcarbinol.

Il était donc naturel de faire subir parallèlement une série de transformations à cette dibromhydrine 1-2, et à la dibromhydrine issue des réactions précédentes (présu- mée 1-3) et à comparer les résultats obtenus.

1° On peut rapprocher tout d'abord les densités :

$$D_4^{19} = 1,828 \text{ pour le dibromo-1-2-pentanol-3.}$$

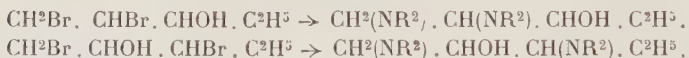
$$D_4^{22} = 1,729 \text{ pour la dibromhydrine à caractériser.}$$

2° Le premier essai tenté sur les deux bromhydrines a été de préparer les éthers *p*-nitrobenzoïques en faisant réagir le chlorure de *p*-nitrobenzoyle en présence de pyridine : mais le voisinage des deux atomes électronégatifs empêche l'éthérisation dans ces conditions, et ceci n'est pas étrange, si l'on se souvient qu'il a fallu recourir au pentabromure de phosphore pour la transformation du dibromo-1-2-pentanol-3 en tribromopentane.

3° Une autre série d'essais a consisté à faire réagir sur les dibromopentanol, la diméthylamine ou la diéthylamine.

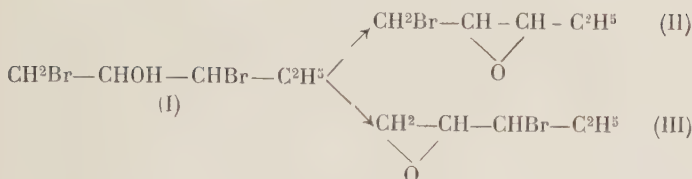
S'il est relativement simple expérimentalement d'obtenir des *tétraméthyldiaminopentanol*s dans le premier cas et des *tétréthyldiaminopentanol*s dans le second, il est impossible d'assigner à chacun des amino-alcools ainsi obtenus une constitution bien déterminée sans apporter d'autres preuves fondées sur des synthèses différentes

En effet, si chaque groupe dialcoylamino prenait la place de chaque atome de brome, on devrait obtenir des amino-alcools 1-2 ou 1-3 suivant la dibromhydrine mise en œuvre :

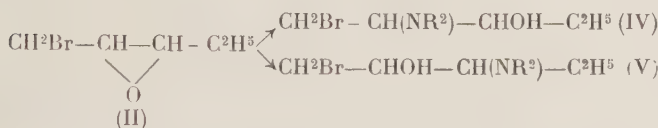


Mais en admettant avec MM. Fourneau et Tiffeneau que c'est la fonction oxyde d'éthylène, créée par enlèvement d'une molécule d'hydracide par l'amine secondaire réagissant comme base, qui détermine la position des groupements dialcoylamino dans les monobromhydrines des glycols, le problème devient beaucoup plus complexe.

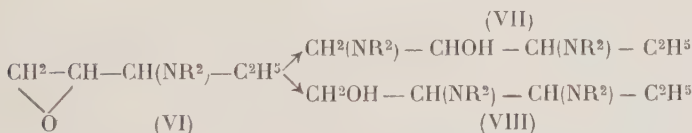
Prenons comme exemple la dibromhydrine 1-3 (I); l'amine secondaire NHR^2 agissant comme base, deux oxydes d'éthylène (II) et (III) sont possibles :



Le premier (II) peut fixer l'amine de deux manières différentes en donnant les dialcoylaminobromopentanol-3 (IV) et (V) :



Le dialcoylamino-2-bromo-1-pentanol-3 (IV) n'est plus susceptible de fournir d'oxyde d'éthylène ; mais l'isomère (V) peut perdre BrH en donnant le composé à fonction oxyde d'éthylène (VI). La rupture du chaînon oxydique de ce dernier pour fixer de nouveau l'amine peut se faire encore de deux manières différentes, et l'on aboutit aux tétralcoyldiamino-1-3-pentanol-2 (VII) et tétralcoyldiamino-2-3-pentanol-1 (VIII) :



On peut donc déjà prévoir la formation de deux isomères.

Raisonnons de la même manière sur le second oxyde d'éthylène primitivement formé (III) ; le schéma ci-dessous rend compte, outre la formation du composé (VII) déjà prévu, de la formation d'un troisième amino-alcool isomère des précédents : un tétralcoyldiamino-1-2-pentanol-3 (IX).

pentanol, mais contenant en proportions notables, un diéthylaminobromopentanol et, sans doute, un composé non saturé résultant de la déshydratation des deux composés précités. Ces faits sont en parfait accord avec le mécanisme de réaction exposé ci-dessus. Il y aurait formation dans certains cas d'un composé dialcoylaminé encore halogéné tel que (IV) non susceptible de se transformer en oxyde d'éthylène et par conséquent ne pouvant plus réagir sur l'amine pour donner un composé tétralcoyldiaminé.

En fait, il a été constaté que le produit renfermait encore du brome malgré l'excès notable de diéthylamine introduite dans la réaction (8 molécules d'amine secondaire pour une de dibromhydrine); et remis en présence de diéthylamine en tube scellé, il n'a donné lieu à aucune séparation de bromhydrate d'amine. Par le traitement habituel, on isole un dérivé donnant toujours à l'analyse des résultats incompatibles avec la formule de dérivés tétralcoyldiaminés.

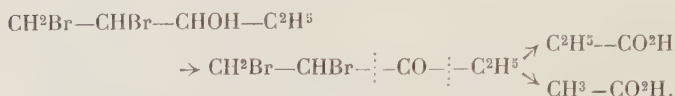
Quoi qu'il en soit, les deux dibromhydrines se comportent d'une manière toute différente vis-à-vis de la diéthylamine, et c'est là simplement ce que l'on se proposait de montrer.

4° Elles devaient également conduire à des produits de transformation différents en les soumettant à l'action, soit ménagée, soit énergique ou prolongée des réactifs oxydants : l'expérience vérifie les prévisions ici beaucoup plus simples.

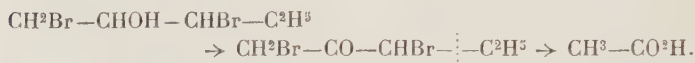
Le dibromo-1-2-pentanol-3, soumis à l'action du mélange chromique, donne d'abord naissance à la dibromo-1-2-pentanone-3 que M. Maire ⁽¹⁾ a obtenue par fixation du brome sur la double liaison de la vinyléthylcétone. L'action oxydante prolongée doit conduire aux acides acétique et propionique et à des acides bromés (α bromacétique et α - β -dibromopropionique) : ces derniers n'ont pas été isolés, mais la construction de la courbe des acides volatils permet de

(1) M. MAIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1908, t. III, p. 281.

retrouver nettement les deux premiers avec prédominance de l'acide acétique si l'oxydation est énergique et prolongée, ce qui est conforme aux règles établies.

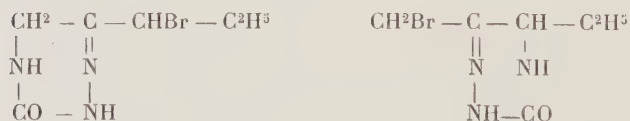


L'oxydation parallèle de la dibromhydrine à identifier et présumée 1-3 donne successivement la *dibromo-1-3-pentanone-2* inconnue jusqu'ici, puis, à côté d'acides bromés que l'on n'a pas cherché à isoler, exclusivement de l'acide acétique.



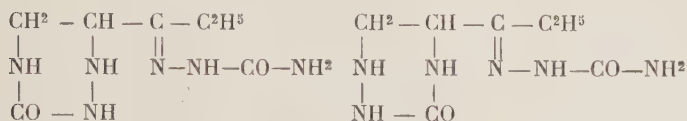
Enfin, la différence s'accroît encore si l'on compare l'action de la semicarbazide sur les cétones dibromées que l'oxydation ménagée des dibromhydrines permet d'obtenir.

La semicarbazide réagit molécule à molécule sur la dibromo-1-3-pentanone-2 : il y a élimination d'eau entre l'oxygène cétonique et l'hydrogène hydrazinique comme dans une semicarbazone normale, mais, en plus, une molécule d'acide bromhydrique est éliminée aux dépens d'un des deux atomes de brome de la chaîne carbonée. On peut isoler une *cétotriazine bromée* (F. 115°-117° déc.) répondant à l'une des constitutions suivantes :



La dibromo-1-2-pentanone-3 réagit au contraire à raison d'une molécule sur deux molécules de semicarbazide : l'une d'elles transforme la fonction cétone en semicarbazone nor-

male, l'autre enlève les deux atomes de brome à l'état d'acide bromhydrique et l'on aboutit à une *semicarbazone-cétotriazine* (F. 229°-230° déc.) ne renfermant plus d'halogène et correspondant à l'une des structures suivantes :



Tous ces faits montrent nettement que la dibromhydrine isolée des condensations magnésiennes de l'épibromhydrine de l'éthylglycérine est différente de la dibromhydrine synthétique 1-2 du même triol; et, puisque les deux seules positions possibles des atomes de brome dans la molécule sont 1-2 et 1-3, on est conduit tout naturellement à admettre que cette dibromhydrine est bien le *dibromo-1-3-pentanol-2*, $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHOH} - \text{CHBr} - \text{C}^2\text{H}^5$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. — Tétraméthyldiaminopentanol.

1° Action de la diméthylamine sur le dibromo-1-2-pentanol-3.

On chauffe en tubes scellés à 115°-125° pendant 8 heures un mélange de 14 g. 7 de dibromopentanol avec 120 cm³ d'une solution benzénique de diméthylamine renfermant 13 g. 50 de base. Le poids de bromhydrate de diméthylamine recueilli, lavé au benzène et séché dans le vide est de 10 g.

Le traitement des tubes est effectué comme il a été indiqué au chapitre second. 2 g. 50 de *tétraméthyldiaminopentanol*, $\text{C}^9\text{H}^{22}\text{ON}^2$, distillent à 107°-108° sous 25 mm,

Analyse :

Subst. : 0,3843 SO^4H^2 0,5N : 8 cm³ 7 Calculé p. $\text{C}^9\text{H}^{22}\text{ON}^2$: 8 cm³ 8

Il présente les constantes suivantes :

$D_4^{19,5} = 0,898$	$N_D^{22,5} = 1,44501$
R. M. trouvé : 51,75	Calculé (R. E.) (1) : 53,1

Picrate. — Par addition en proportions équimoléculaires d'une solution titrée d'acide picrique à l'amino-alcool, il se fait un abondant précipité qu'on essore après avoir porté le mélange au bain-marie bouillant et laissé reposer 24 heures. Après lavage à l'eau et séchage dans le vide sulfurique, il fond à 191° ; le point de fusion ne change pas par cristallisation dans l'alcool méthylique. Au microscope, il se présente en aiguilles feutrées.

2° *Action de la diméthylamine sur le dibromo-1-3-pentanol-2.*

Sur 12 g. 3 de dibromhydrine 1-3, isolée de l'action du bromure d'éthyle-magnésium sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine, on fait réagir en tube scellé pendant 8 heures à 115°-125°, 11 g. de diméthylamine dissous dans 110 cm³ de benzène.

A la suite du traitement décrit, 3 g. de *tétraméthylidinopentanol*, $\text{C}^9\text{H}^{22}\text{ON}^2$, passent à 107°-108° sous 27 mm.

Analyse :

Subst. : 0,423 SO^4H^2 0,5N : 9 cm³ 2 Calculé p. $\text{C}^9\text{H}^{22}\text{ON}^2$: 9 cm³ 7

Constantes :

$D_4^{19,5} = 0,8907$	$N_D^{23,5} = 1,44501$
R. M. trouvé : 52,23	Calculé (R. E.) : 53,16

Picrate. — F. 175°, ne changeant pas par cristallisation

(1) BRÜHL n'a pas indiqué la valeur de la réfraction atomique de l'azote dans une amine tertiaire.

dans l'alcool méthylique ; se présente en lames rectangulaires au microscope.

II. — Tétréthyl-diaminopentanol.

1° Action de la diéthylamine sur le dibromo-1-2-pentanol-3.

Un mélange de 49 g. de dibromopentanol et de 117 g. de diéthylamine est chauffé 8 heures en tubes scellés à 115°-125°, soit dans les proportions d'une molécule de dibromhydrine pour huit d'amine secondaire. L'extraction du produit de la réaction étant effectuée comme d'ordinaire en ayant soin de sécher soigneusement la solution éthérée au besoin sur un peu de baryte anhydre, on isole trois fractions à peu près égales sous 21 mm. après maintes rectifications :

I. de 120° à 125°	7 g. environ
II. de 126° à 132°	5 g.
III. de 133° à 137°	9 g.

Le titrage de la dernière fraction montre qu'il n'y a pas eu réaction intégrale.

Subst. : 0,2284 SO⁴H² 0,2N : 8 cm³3 Calculé p. C¹³H³⁰ON² : 9 cm³8

De plus, les densités sont trop élevées pour un tétréthyl-diaminopentanol pur ou un mélange d'isomères, en tous cas exempts de brome.

$$I : D_4^{15} = 0,969 ; \quad II : D_4^{15} = 0,942 ; \quad III : D_4^{15} = 0,919.$$

D'ailleurs, si l'on chauffe le produit une heure à reflux, il se fait un précipité cristallin de bromhydrate de diéthylamine avec dégagement d'amine.

Il a été dit plus haut que par action renouvelée de la diéthylamine, en tube scellé, il est impossible de transformer

le dérivé diéthylaminé et bromé présent en tétréthylldiamino-pentanol.

En outre, les trois fractions décolorent le permanganate de potassium en solution acide avec énergie, indice certain de la présence d'un composé non saturé.

Enfin, l'analyse de la dernière partie est d'accord avec les observations précédentes :

	C o/o	H o/o	N o/o
Trouvé	52,9	9,7	10,55
Calculé	67,8	13	12,17 pour $C^{13}H^{30}ON^2$
Calculé	45,3	8,4	5,8 pour $C^8H^{20}ONBr$

Les tentatives pour faire cristalliser un picrate, soit à partir du produit brut de la réaction, soit à partir des diverses fractions isolées, sont restées infructueuses : on n'obtient qu'une huile jaune.

2° Action de la diéthylamine sur le dibromo-1-3-pentanol-2.

On fait réagir en tube scellé, 16 heures de 110^0 à 120^0 , 22 g. de diéthylamine sur 12 g. 30 de dibromhydrine-1-3 provenant de l'action du bromure de phényle-magnésium sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine.

Après essorage du bromhydrate de diéthylamine (12 g. pour 15,4 qu'on devrait théoriquement obtenir), élimination de la dibromhydrine n'ayant pas réagi, etc..., on rectifie : le corps bout entre 123^0 et 144^0 sous 22 mm. Il est remis en présence de 10 g. de diéthylamine et l'on chauffe en tube scellé encore 24 heures à 130^0 . Dans ces conditions et après les manipulations décrites, on isole aisément 4 g. d'un *tétréthylldiaminopentanol* distillant à 136^0 - 138^0 sous 20 mm.

Analyse :

Substance	SO^4H^2 0,2N	Calculé pour $C^{13}H^{30}ON^2$
0,2940	12 cm ³ 2	12 cm ³ 7
0,3192	13 cm ³ 4	13 cm ³ 7

Constantes :

$$D_4^{19} = 0,879$$

$$N_D^{18} = 1,4508$$

R. M. trouvé : 70,43

Calculé (R. E.) : 71,6

Picrate. — On agite au chariot 0 g. 46 d'amino-alcool et une solution d'un gramme d'acide picrique dans 120 cm³ d'eau distillée. Le précipité est essoré, lavé à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther de pétrole et séché dans le vide : F. = 102°-103° ; recristallisé dans l'eau ou dans l'alcool à 50 o/o, il se présente en prismes ayant le même point de fusion.

III. — Oxydation des dibromhydrines.

1° Oxydation du dibromo-1-2-pentanol-3.

24 g. 60 de dibromhydrine- α - β de l'éthylglycérine (1/10 de molécule) sont additionnés de 80 cm³ de benzène pour obtenir une solution de densité voisine de l'unité ; on ajoute un volume égal d'eau distillée et agite très vivement au moyen d'un agitateur rotatif. Dans l'émulsion ainsi obtenue, on laisse tomber peu à peu le mélange chromique (10 g. bichromate de sodium, 15 g. SO⁴H² à 66° B. et 25 g. eau distillée). La réduction ne s'effectue pas sensiblement à froid après une heure d'agitation ; le récipient est porté à 80°-85° et la liqueur n'est nettement verte qu'après quelques heures. La couche benzénique est séparée, la couche aqueuse est épuisée à l'éther et les solutions étherées sont réunies à la solution benzénique ; le tout est séché au sulfate de sodium anhydre et les solvants sont éliminés. Le résidu rectifié passe dans le vide entre 90° et 135° sans point fixe même après plusieurs tours.

On soumet alors le mélange ainsi isolé à l'action d'une nouvelle dose d'oxydant (calculée pour un atome d'oxygène) de la même manière que précédemment. Et par le même

traitement, on isole 5 g. de dibromo-1-2-pentanone-3, très lacrymogène, entre 92° et 98° sous 20 mm. (Maire indique 97° sous 15 mm.); vers 110°-118°, on récupère un peu de dibromhydrine non oxydée.

Caractérisation des acides propionique et acétique. —

La couche aqueuse séparée de la couche benzénique est étendue à 500 cm³ et l'on distille en recueillant 300 cm³. La solution obtenue titre 0,3 o/o en acides volatils exprimés en acide propionique.

On procède à leur identification en suivant la technique de Duclaux :

Trouvé :	8,8	17,9	26,5	35,4	44	52,7	61,1	70	78,4	87,2
Acide acétique :	5,9	12,2	18,7	25,6	32,7	40,4	48,7	57,5	67,5	80
Acide propionique :	11,5	22,8	33,5	44	54	63,3	72,5	81	88,5	95

Le résultat est très net : on a distillé un mélange des deux acides.

Si l'on oxyde à fond (par 10 atomes d'oxygène) la dibromopentanone décrite ci-dessus, sépare les acides volatils en deux fractions A et B par la méthode de Liebig rappelée au début de ce travail, puis identifie les acides suivant la technique de Duclaux dans chacune des parties séparées, on constate qu'il se fait de l'acide acétique avec des traces d'acide propionique :

Trouvé A :	6,9	13,6	19,6	27,8	35	41,9	49,7	54,8	66,5	76,2
Trouvé B :	6,1	11,8	18,6	25	31,8	38,9	46,6	55,3	64,6	75,5

Les points de la courbe théorique de l'acide acétique déterminés par Duclaux sont rapportés ci-dessus (titrages par l'eau de chaux avec le tournesol comme indicateur); si l'on emploie la phtaléine et la soude comme dans les expériences précédentes, la courbe théorique est légèrement modifiée et présente alors l'allure suivante :

Acide acétique :	5,7	12	18,4	25,4	32,3	40	47,8	56,9	66,5	78,3
------------------	-----	----	------	------	------	----	------	------	------	------

Action de la semicarbazide sur la dibromo-1-2-pentanone-3. — On ajoute 2 g. 44 de cétone dibromée à 1 g. 70

de chlorhydrate de semicarbazide dissous dans 10 cm³ alcool à 50 o/o ; le mélange n'est pas homogène et il suffit de l'agiter au chariot à secousses pendant une heure pour obtenir une liqueur limpide. Après 12 heures de repos, on essore le précipité amorphe qui s'est formé, et comme toutes les tentatives pour le faire recristalliser dans les solvants les plus divers ont échoué, on se contente de le laver à l'eau, puis à l'alcool et enfin à l'éther et de le sécher dans le vide pour l'analyse. La substance fond à 229°-230° en se décomposant.

Dosage d'azote :

Subst. : 0,0773 V = 27 cm³ à 18° H = 753 mm. 4 à 19°.
N o/o : Trouvé, 39,6 Calculé, 39,25 p C⁷H¹⁴O²N⁶.

Ce chiffre d'azote correspond à une *semicarbazone céto-triazine* dont la constitution est indiquée dans la partie théorique.

La semicarbazone normale C⁶H¹⁴ON³Br² ne contient que 13,95 o/o d'azote et il a d'ailleurs été vérifié que le produit ne renferme plus d'halogène.

2° Oxydation du dibromo-1-3-pentanol-2

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur mécanique rotatif, on introduit 8 g. 50 de dibromhydrine-1-3 provenant de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine, 26 g. de benzène et un volume égal d'eau distillée. On y ajoute peu à peu la solution suivante : Cr²O³Na².2H²O, 9 g. 9, SO⁴H² à 66°B., 14 g. et eau 50 g. ; le mélange agité constamment est maintenu 8 heures au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on fait subir au produit de la réaction un traitement identique à celui décrit au paragraphe précédent. Il est même bon de laver la solution de la cétone obtenue dans l'éther et le benzène avec une solution de carbonate de sodium pour la débarrasser des acides qui pourraient être entraînés par ces solvants.

La dibromo-1-3-pentanone-2, $C^5H^8OBr^2$ ou $ClI^2Br-CO-CHBr-C^2H^5$, distille entre 85° et 100° sous 19 mm.

Caractérisation de l'acide acétique. — La solution chromique réduite additionnée de 250 cm^3 d'eau est distillée; on recueille 200 cm^3 qui sont soumis au fractionnement de Liebig, puis chacune des parties séparées (A et B) à la distillation suivant la méthode de Duclaux pour l'identification des acides contenus. Les résultats consignés ci-dessous montrent nettement la présence d'acide acétique avant comme après fractionnement :

Avant fractionnement :	6,1	12,7	19,8	27	34	41,4	49,6	58,3	67,9	78,8
Après fractionnement A :	6,2	12,8	19,5	26,6	33,6	41,1	49,3	57,8	67,7	79,3
Après fractionnement B :	6,2	12,6	19,4	26,3	33,5	41,2	49	57,8	67,5	79,2
Acide acétique :	5,9	12,2	18,7	25,6	32,7	40,4	48,7	57,5	67,5	80

Action de la semicarbazide sur la dibromo-1-3-pentanone-2. — On suit exactement la technique indiquée pour l'action du même réactif sur l'isomère dibromé-1-2.

Le précipité lavé à l'eau, à l'alcool, à l'éther et séché dans le vide est une *cétotriazine bromée* $C^6H^{10}ON^3Br$, se présentant en cristaux microscopiques fusibles à $115^\circ-117^\circ$ avec décomposition.

Dosage d'azote :

Subst. : 0,2000 $V = 31\text{ cm}^3$ à 18° $H = 762\text{ mm.}$ 1 à 18°

N o/o : Trouvé, 18,15 Calculé : 19 pour $C^6H^{10}ON^3Br$

Dosage de brome :

Subst. : 0,1061

BrAg : 0,0881

Br o/o, trouvé : 35,3

Calculé : 36,3 pour $C^6H^{10}ON^3Br$

Le mécanisme probable de formation de ce composé est exposé dans la partie théorique.

QUATRIÈME PARTIE

ACTION DE L'ACIDE FORMIQUE SUR L'ÉTHYLGLYCÉRINE. PASSAGE A LA β -ÉTHYLACROLÉINE

L'étude des produits de décomposition des formines des polyols est une question qui a toujours attiré l'attention des chercheurs : il était donc particulièrement intéressant de faire réagir l'acide formique sur l'alcoylglycérine la plus aisée à obtenir, l'éthylglycérine, et d'identifier les composés qui prennent naissance lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur le mélange des formines brutes ainsi obtenues.

Il est à peine utile de rappeler que l'éthérification de la glycérine ordinaire par l'acide formique industriel à 88 o/o ⁽¹⁾ conduit à une monoformine ; celle-ci se décompose à la distillation en alcool allylique et formiate d'allyle. Par saponification de ce dernier, on peut obtenir finalement 32 d'alcool allylique pour 100 de glycérine, alors que la méthode classique à l'acide oxalique n'en fournit que 20 o/o environ.

Lorsqu'on fait bouillir de l'éthylglycérine, 6 heures à reflux avec deux fois et demie son poids d'acide formique *cristallisable*, puis rectifie le produit de la réaction dans le vide en séparant d'abord l'acide en excès, on recueille de 150° à 152° sous 15 mm. une fraction, la plus importante, correspondant sensiblement à la composition d'une diformine mais qui est un mélange de plusieurs formines (mono- di- et tri-) et d'éthylglycérine non éthérifiée.

En employant de l'acide formique à 96 o/o, le bilan de

(1) A. KOEHLER. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1913, t. XIII, p. 1103.

l'opération est à peu près identique : sous 20 mm. la principale fraction distille entre 155° et 158°, mais elle cristallise partiellement par refroidissement. Les cristaux essorés, lavés à l'éther de pétrole et séchés dans le vide sont fusibles vers 55°-56° à la surface d'un bain de mercure ; ils sont constitués par de la *triformine* :



Il est d'ailleurs aisé de les faire recristalliser dans l'éther de pétrole bouillant, en aiguilles fines, feutrées, soyeuses.

Le liquide très réfringent distillant à 150°-152° sous 15 mm. et provenant de l'action de l'acide formique *cristallisable* est bien un mélange de formines, car amorcé par une trace de triformine retirée de la seconde opération, il ne tarde pas à se séparer en abondance de la triformine cristallisée.

De plus, si l'on soumet le mélange de ces formines à l'action progressive de la chaleur jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans la masse marque 270°, on constate qu'il passe entre 115 et 120°, un mélange d'eau et d'un éther formique titrant 34,8 o/o en acide formique. Il reste dans le ballon un résidu appréciable à peine teinté en jaune et qui se solidifie par refroidissement ; ce résidu distille sans décomposition sous 12 mm. entre 136° et 140°, et se solidifie de nouveau dans le récepteur ; il cristallise facilement de l'éther de pétrole et fond alors à 56°-57° ; il donne à l'analyse les chiffres théoriques de la triformine de l'éthylglycérine. Dans cette décomposition, la triformine est donc restée inaltérée.

Que contenait le distillat provenant de la décomposition des mono et diformines ? Il renfermait un mélange de *formines de deux alcools non saturés isomères* $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}$, l'un primaire : $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{OH}$, l'alcool β -éthylallylique, inconnu jusqu'ici ; l'autre secondaire $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2$, le *vinyléthylcarbinol* qui a précisément servi de point de départ à la préparation de l'éthylglycérine,

Pour isoler ces alcools, on sépare d'abord l'eau des formines obtenues et sèche celles-ci sur sulfate de sodium anhydre après addition de 2 volumes d'éther anhydre. Après élimination du solvant par distillation et détermination de l'indice de saponification du résidu, on saponifie par une fois et demie la quantité théorique de potasse en solution concentrée. La couche aqueuse étant séparée, on l'épuise à l'éther ; la solution étherée jointe à la couche surnageante déjà enlevée est séchée, et après distillation du solvant, on procède à des rectifications extrêmement soignées du mélange d'alcools éthyléniques ainsi libérés. Dans ces conditions, on parvient à séparer le vinyléthylcarbinol (Eb. 114°-116°) de l'alcool β -éthylallylique (Eb. 139°-140°) existant dans le mélange à raison de 1/3 du premier pour 2/3 du second.

Caractérisation du vinyléthylcarbinol. — On connaît les trois alcools secondaires non saturés à chaîne linéaire en $C^5H^{10}O$; ce sont :

- | | |
|---------------------------------------|---------------|
| (I) $CH^3 = CH - CHOH - CH^2 - CH^3$ | Eb. 114°-116° |
| (II) $CH^3 = CH - CH^2 - CHOH - CH^3$ | » 115°-116° |
| (III) $CH^3 - CH = CH - CHOH - CH^3$ | » 120°-122° |

Le point d'ébullition observé fait écarter l'identification de l'alcool distillant à 114°-116° avec le méthylpropénylcarbinol (III). La densité du liquide isolé est identique à celle du vinyléthylcarbinol préparé synthétiquement ; de plus, son allophanate fond à la même température (151°-152°) que celui obtenu à partir de l'alcool de synthèse : l'alcool non saturé formé, bouillant à 114°-116°, est donc bien le vinyléthylcarbinol (I). On verra d'ailleurs plus loin que le mécanisme de décomposition des formines de l'éthylglycérine permet de n'aboutir qu'à ce composé parmi les trois isomères indiqués ci-dessus.

Constitution de l'alcool β -éthylallylique. — Les trois alcools primaires non saturés, à chaîne linéaire de formule brute $C^5H^{10}O$ peuvent répondre aux constitutions suivantes :



L'alcool β -allyléthylique (IV) était le seul connu jusqu'ici parmi ces trois isomères (Eb. 139°-142°).

Il s'agit de prouver que l'alcool distillant à 139-140° isolé précédemment répond bien à la structure VI de l'alcool β -éthylallylique.

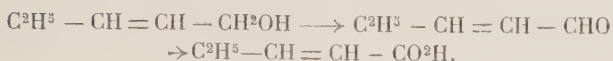
L'analyse ne laisse pas de doute sur la formule brute $C^5H^{10}O$; la densité est un peu plus élevée que celle de l'alcool secondaire isomère séparé à 114°-116°, et il y a parfaitement accord entre la réfraction moléculaire calculée et trouvée.

L'allophanate est fusible à 157°-157°5; le mélange de celui-ci avec l'allophanate du vinyléthylcarbinol fond à 120°.

L'alcool à identifier oxydé à fond par le mélange chromique donne de l'acide propionique; l'oxydation nitrique fournit à côté de même acide, de l'acide oxalique. La structure VI envisagée pour cet alcool est celle qui découle le plus logiquement de ces résultats.

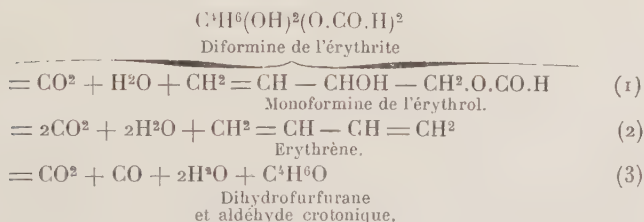
En outre, l'alcool β -éthylallylique donne naissance par oxydation chromique ménagée à l'aldéhyde correspondant : la β -éthylacroléine (Eb. 126°-130°) dont l'odeur rappelle celle de l'aldéhyde crotonique son homologue inférieur⁽¹⁾; cet aldéhyde fournit une semicarbazone bien cristallisée (F. 177-178°) et traité par l'oxyde d'argent suivant la technique de MM. Delépine et Bonnet⁽¹⁾, il engendre l'acide β -éthylacrylique déjà connu :

(¹) M. DELÉPINE et P. BONNET, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1909, t. V, p. 879.



Mécanisme de décomposition des formines. — Les résultats qui viennent d'être exposés peuvent être rapprochés dans une certaine mesure de ceux publiés autrefois par Henninger⁽¹⁾ relativement aux produits de réduction de l'érythrite par l'acide formique.

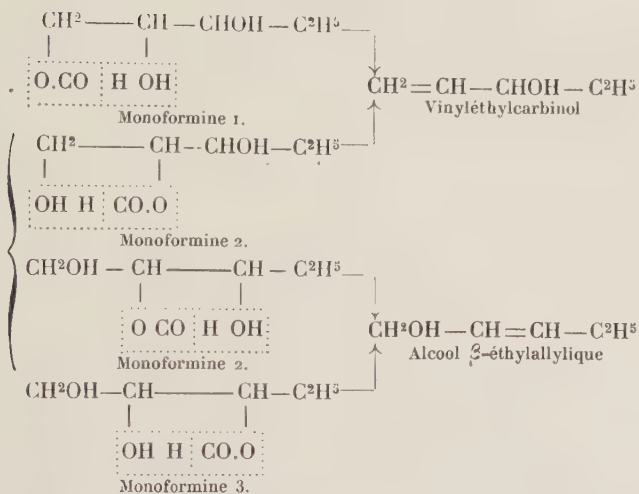
La production des divers corps formés dans la décomposition par la chaleur du mélange des formines brutes de l'érythrite (composition moyenne d'une diformine) se représente par les équations simples suivantes :



Dans le cas de l'éthylglycérine qui nous occupe, la décomposition suivant (2) et (3) n'a pas lieu. L'analyse des gaz de la réaction apprend qu'il ne s'est pas dégagé d'oxyde de carbone (au plus des traces); on ne trouve que du gaz carbonique. Ces faits permettaient de prévoir qu'il ne se ferait ni aldéhyde non saturé en C^5 (penténal), ni l'isomère à chaîne hétérocyclique, un méthylidihydrofurfurane. En outre, une solution très diluée de brome dans le chloroforme contenue dans un barboteur placé sur le trajet des gaz dégagés ne s'est pas décolorée; il n'y a donc pas eu décomposition analogue à l'équation (2).

Examinons maintenant comment le mélange brut des formines de l'éthylglycérine perdant les éléments de l'eau et du

(1) A. HENNINGER, *Ann. Ch. et Ph.*, 6^e série, 1886, t. VII, p. 211.



En fait, après la saponification finale, on obtient expérimentalement les deux alcools dans les proportions de 1/3 de l'alcool secondaire et de 2/3 de l'alcool primaire.

Mais on a la preuve que dans l'action de l'acide formique sur l'éthylglycérine, des monoformines ont pris naissance et se sont décomposées suivant le mécanisme qui vient d'être exposé : en effet, si l'on détermine l'indice de saponification du produit brut de décomposition par la chaleur des formines de l'éthylglycérine (l'indice d'acidité étant pratiquement nul), on trouve 34,8 o/o d'acide formique, alors que le chiffre théorique pour la formine des alcools $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}$ est 40,3 ; le produit brut, bien séché en solution étherée sur sulfate de sodium anhydre distille entre 115 et 135° et l'indice de saponification déterminé sur une fraction passant de 130 à 135° est encore de 34,8.

En résumé, l'action de la chaleur sur les formines de l'éthylglycérine conduit donc aux éthers formiques de deux alcools non saturés $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}$, résultant de la décomposition des diformines du triol mis en œuvre, et à ces alcools eux-

mêmes, issus de la décomposition des monoformines de cette alcoylglycérine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Action de l'acide formique cristallisable sur l'éthylglycérine.

Dans un ballon placé dans un bain d'huile élevé progressivement de 150° à 170°, on fait bouillir à reflux pendant 6 heures, 20 g. d'éthylglycérine et 50 g. d'acide formique de densité 1,22. On rectifie dans le vide : 32 g. d'acide formique en excès (à 82,6 o/o) sont recueillis entre 30° et 32° sous 24 mm., puis le thermomètre s'élève très rapidement et il distille 16 g. d'un liquide très réfringent à 150°-152° sous 15 mm. (I) et 4 g. de 152° à 155° sous la même pression (II); au delà, la pression augmente légèrement par suite sans doute d'un commencement de décomposition : on recueille encore 2 g. de 155° à 160° sous 17 mm. (III) et 2 g. 50 de 160° à 162° sous 19 mm. (IV). Il reste un résidu brunâtre insignifiant.

Indices de saponification :

Fractions	Substance	KOH alc. N	Ac. formique o/o
I	0,7405	8 cm ³ 5	52,8
II	0,7077	7 cm ³ 6	49,4
III	0,6144	6 cm ³ 2	46,4
IV	0,6656	5 cm ³ 5	38,0

Les chiffres théoriques sont les suivants :

Monoformine de l'éthylglycérine . . .	31,08 o/o
Diformine de l'éthylglycérine . . .	52,2 »
Triformine de l'éthylglycérine . . .	67,6 »

Les fractions II, III et IV, traitées à nouveau par l'acide formique, dans les mêmes conditions, sont intégralement transformées en produit bouillant à 150°-152° sous 15 mm. ; on joint celui-ci à la fraction I : le liquide a une densité de 1,211 à 13°5. Malgré la constance du point d'ébullition, il s'agit d'un mélange de formines ayant la composition moyenne de la diformine, car, amorcé au moyen d'une parcelle de triformine pure isolée de l'expérience II, il y a cristallisation partielle de cet éther triformique.

II. — Action de l'acide formique à 96 0/0 sur l'éthylglycérine.

30 g. d'éthylglycérine traités exactement comme dans l'expérience précédente par 75 g. d'acide formique à 96,3 0/0 permettent d'isoler, après élimination de l'acide en excès, 17 g. de formines (Eb.₂₀ mm. : 155°-158°) ; ce liquide cristallise partiellement par refroidissement : par essorage, on sépare 2 g. de belles aiguilles soyeuses qu'on lave à l'éther de pétrole et sèche dans le vide (F. 55°-56°).

Les portions supérieures soumises de nouveau à l'action de l'acide formique sont transformées en un mélange de formines distillant entre 146° et 150° sous 14 mm. et plus riche en triformine : il renferme en effet 60,7 0/0 d'acide formique et cristallise spontanément presque en totalité.

Les produits solides isolés des diverses fractions précédentes sont constitués par de la *triformine de l'éthylglycérine*, $C^8H^{12}O^6$.

Indice de saponification :

Subst. : 0,5215	KOH alc. N : 7 cm ³ 6
Ac. formique 0/0 : 67,03	Calculé 0/0 : 67,6 pour $C^8H^{12}O^6$

Analyse :

Subst. : 0,3427 ;	H ² O : 0,1767 ;	CO ² : 0,6000.
Trouvé . . .	H 0/0 : 5,72	C 0/0 : 47,7
Calculé . . .	H 0/0 : 5,88	C 0/0 : 47,05 pour $C^8H^{12}O^6$

La triformine cristallise très bien en un volumineux précipité d'aiguilles fines, feutrées, soyeuses de l'éther de pétrole à l'ébullition, ou, ce qui demande beaucoup moins de solvant mais fournit des cristaux de moins bel aspect, en ajoutant de l'éther de pétrole jusqu'à léger louche dans la solution des cristaux dans l'éther anhydre. Dans le premier cas, elle fond à 60° - 61° à la surface d'un bain de mercure; dans le second à 57° - 58° et ce dernier produit recristallisé dans l'éther de pétrole présente alors la température de fusion 60° - 61° .

La triformine est très soluble à froid dans la benzine et l'éther, comme les graisses naturelles; mais contrairement à celles-ci, elle est soluble également dans l'alcool et peu soluble dans l'éther de pétrole: elle présente le même point de fusion lorsqu'on effectue plusieurs déterminations successives sur le même échantillon.

III. — Action de la chaleur sur le mélange des formines brutes de l'éthylglycérine.

L'appareillage comporte un ballon tubulé muni d'un réfrigérant et relié d'une façon bien étanche à un flacon de capacité convenable destiné à recueillir les liquides provenant de la décomposition; on relie à celui-ci un barboteur contenant une solution chloroformique de brome placé lui-même entre deux flacons de sûreté; enfin le dernier de ces flacons porte un tube à dégagement conduisant les gaz sous la cuve à eau. On dispose deux thermomètres dans un bouchon ajusté au col du ballon, le réservoir de l'un plongeant dans la masse du produit, celui de l'autre étant placé au niveau de la tubulure latérale.

Dans une expérience, 15 g. de formines (Eb. 150° - 152° sous 15 mm.) sont chauffés progressivement à feu nu: quand le thermomètre plongé dans la masse marque 210° , la distillation commence et le liquide passe mélangé d'eau entre

115° et 120°, température qui se maintient entre ces limites pendant toute la durée de l'opération. On arrête après une heure; il ne distille pratiquement plus rien et le produit soumis à la décomposition est alors à 270°.

On recueille 0 g. 70 d'eau séparée et 7 g. 50 d'un liquide de densité inférieure.

Le résidu resté dans le ballon se solidifie par refroidissement; il est constitué par de la triformine inaltérée: on le distille aisément dans le vide (Eb. 136°-140° sous 12 mm.) et le produit ainsi rectifié, recristallisé dans l'éther de pétrole, est fusible à 58°-59°, température de fusion de la triformine; il présente l'indice de saponification théorique de ce composé (67,7 o/o d'acide formique au lieu de 67,6 calculé).

Relativement à la formation possible de carbure non saturé en C⁵, il n'a pas été constaté de décoloration de la solution de brome faite à dessein très diluée.

Analyse des gaz dégagés. — Quand l'air est complètement chassé de l'appareil, le gaz recueilli sur la cuve à eau est intégralement absorbé par la potasse.

Pour être certain qu'à aucun moment, il ne s'est dégagé d'oxyde de carbone, on effectue la décomposition sur une très petite quantité de formines (0 g. 70 environ) dans un ballon de quelques centimètres cubes muni d'un tube à dégagement débouchant dans la cuve à mercure. La totalité des gaz issus de la pyrogénéation est recueillie dans deux éprouvettes. Sur un prélèvement de 9 cm³ 9 du gaz recueilli au début de l'expérience et qui doit de ce fait renfermer beaucoup d'air, 2 cm³ 7 sont absorbés par la potasse; le pyrogallate absorbe ensuite 1 cm³ 6 sur les 7 cm³ 2 restants, soit 22 o/o du volume gazeux: ce qui n'a pas été absorbé par la potasse était donc de l'air et il était inutile de poursuivre plus loin l'analyse.

Le gaz dégagé vers la fin de l'opération est recueilli dans la seconde éprouvette, ne renferme presque plus d'air: la majeure partie est de l'anhydride carbonique à l'exclusion

d'oxyde de carbone. Cette absence d'oxyde de carbone restreint considérablement le nombre des modes de décomposition possibles des formines mises en jeu, ainsi qu'il a été expliqué dans la partie théorique.

Composition du liquide distillé; saponification et séparation des alcools $C^5H^{10}O$. — Le liquide neutre distillant entre 115^0 et 120^0 et provenant de l'expérience précédente ou d'autres opérations identiques réduit énergiquement le permanganate de potassium en milieu acide. Le mécanisme de décomposition des formines de l'éthylglycérine exposé plus haut amenait naturellement à penser qu'il s'agissait d'un éther monoformique d'un ou de plusieurs alcools $C^5H^{10}O$.

L'analyse du produit brut fournit les chiffres suivants :

Subst. :	0,5147	KOH alc. N :	3 cm ³ 9
Ac. formique o/o :	34,8	Calculé o/o :	40,3 pour $C^6H^{10}O^2$

Supposant qu'une certaine quantité d'eau était retenue par le liquide, abaissant ainsi considérablement l'indice au-dessous du chiffre théorique, je l'ai séché à plusieurs reprises sur sulfate de sodium anhydre après l'avoir dilué de deux volumes d'éther anhydre. Après élimination du solvant, j'ai également cherché à séparer les monoformines par distillation fractionnée.

Après deux tours de rectification, on recueille trois fractions :

I	115^0-123^0	II.	123^0-130^0	III.	130^0-135^0
---	---------------	-----	---------------	------	---------------

Même la dernière fraction est loin de présenter l'indice de saponification théorique de 40,3 :

Subst. :	0,4890	KOH alc. N :	3 cm ³ 7	Ac. formique o/o :	34,8
----------	--------	--------------	---------------------	--------------------	------

L'abaissement de l'indice n'est donc pas dû à la présence d'eau, mais bien à celle d'alcools déjà formés à partir des monoformines de l'éthylglycérine.

Pour la saponification, on met à bouillir à reflux pendant 4 heures les éthers formiques bruts ou distillés avec une fois

et demie la quantité théorique de potasse en solution à 50 o/o. La couche aqueuse séparée est épuisée à l'éther après refroidissement. On réunit les solutions éthérées à la couche surnageante isolée et sèche au sulfate de sodium anhydre puis à la baryte anhydre. Le solvant étant éliminé, on rectifie le résidu.

La séparation des deux alcools exige au moins quatre ou cinq rectifications effectuées au moyen d'une colonne Vigreux garnie de pointes sur 20 cm. de hauteur et dont la partie la plus haute a été calorifugée de manière à réaliser une réduction d'un rétrogradateur industriel. Finalement, on isole les fractions suivantes issues de deux opérations dans lesquelles on est parti au total de 75 g. d'éthylglycérine :

I.	107°-112°	1 g.	V.	125°-130°	1 g. 50
II.	112°-116°	7 g. 50	VI.	130°-136°	1 g.
III.	116°-118°	1 g.	VII.	136°-139°	2 g. 50
IV.	118°-125°	1 g. 50	VIII.	139°-140°	13 g.

La première fraction seule colore la fuchsine bisulfitée et doit contenir des traces d'un aldéhyde. Aucune d'elles ne décolore, même à chaud, une trace de potasse alcoolique additionnée de phtaléine du phénol, signe évident d'une saponification complète.

Identité de la fraction 112°-116° et du vinyléthylcarbinol. — La densité de cette fraction est de 0,843 à 18°; on a trouvé (première partie) $D_4^0 = 0,856$ et $D_4^{22} = 0,839$ pour l'alcool préparé synthétiquement.

L'allophanate de cette fraction recristallisé dans l'alcool absolu fond à la même température que l'allophanate du vinyléthylcarbinol de synthèse (F. 151°-152°) et présente le même aspect d'aiguilles groupées en houppes en forme de hérisson. Le mélange des deux allophanates fond au même point.

IV. — Expériences établissant la constitution de l'alcool β -éthylallylique.

La fraction VIII distillant entre 139° et 140° est constituée par de l'alcool β -éthylallylique ou pentène-2-ol-1, $C^2H^5-CH=CH-CH^2OH$, ainsi que le démontrent les expériences qui vont suivre.

Analyse :

Subst. : 0,2120	CO^2 : 0,5357	H^2O : 0,2175
Trouvé o/o	C : 68,9	H : 11,39
Calculé o/o	C : 69,7	H : 11,62 pour $C^5H^{10}O$

Constantes :

Température d'ébullition corrigée : $141^{\circ}-142^{\circ}$.

D_4^{20} : 0,8645	D_4^{15} : 0,8554	N_D^{15} : 1,43787
R. M. trouvé : 26,38	Calculé (B) : 26,24	(R. E.) : 26,34

Allophanate, $C^7H^{12}O^3N^2$ ou $C^2H^5-CH=CH-CH^2-O-CO-NH-CO-NH^2$. — Préparé comme il a été décrit précédemment (courant d'acide cyanique dans l'alcool) et cristallisé d'un mélange d'alcool absolu, d'éther et d'éther de pétrole léger, il se présente en poudre cristalline fusible à $157^{\circ}-157^{\circ}5$.

Subst. : 0,1038	$V = 14\text{ cm}^3$ à 16°	$H = 775\text{ mm.}$ à 20°
N o/o trouvé : 16,49	Calculé o/o : 16,28	pour $C^7H^{12}O^3N^2$

Le mélange de cet allophanate avec celui du vinyléthylcarbinol fond à 120° .

Aldéhyde β -éthylallylique (β -éthylacroléine ou pentène-2-al-1), C^5H^8O ou $C^2H^5-CH=CH-CHO$. — On oxyde l'alcool β éthylallylique par le mélange chromique en quantité calculée pour la libération d'un atome d'oxygène pour une molécule d'alcool.

Dans un ballon de 500 cm^3 à large col muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur mécanique rotatif, on intro-

duit 5 g. d'alcool primaire, 250 cm³ d'eau environ et ajoute progressivement le mélange chromique (7 g. 6 SO⁴H² à 66°; 5 g. 7 bichromate de potassium; 50 cm³ eau). On chauffe vers 60°-70° et agite constamment : l'oxydation s'amorce assez rapidement et l'opération demande à peine deux heures.

Après refroidissement, le liquide est épuisé à l'éther; la solution étherée est lavée au moyen d'une solution de bicarbonate de sodium, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le solvant est éliminé et le résidu rectifié. Il passe 1 g. 50 d'aldéhyde entre 126° et 130° : tout l'alcool a été oxydé puisque le thermomètre n'atteint pas 139°, température d'ébullition de l'alcool.

La *β*-éthylacroléine est un liquide mobile, provoquant les larmes et dont l'odeur rappelle celle de l'aldéhyde crotonique.

D ₄ ⁰ : 0,867	D ₄ ¹⁵ : 0,854	N _D ¹⁴ : 1,4387
R. M. trouvé : 25,85	Calculé (B) : 24,90	(R. E.) : 24,83

Il y a légère exaltation du pouvoir réfringent moléculaire expérimental sur la même constante calculée.

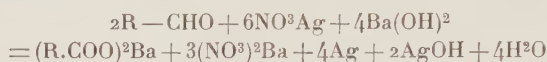
La *semicarbazone*, C⁸H¹⁴ON³ ou C²H⁵—CH=CH—CH=NH—NH—CO—NH², se précipite immédiatement en ajoutant goutte à goutte le penténal à une solution très concentrée et refroidie dans la glace de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium en proportions équimoléculaires. On essore immédiatement et fait recristalliser dans l'alcool à 50 o/o. Les magnifiques aiguilles formées sont recueillies, lavées à l'alcool et séchées dans le vide : elles sont fusibles à 177°-178° sans décomposition.

Subst. : 0,0836	V = 21 cm ³ 8 à 15°5	H = 758 mm. 5 à 17°
N o/o trouvé : 30,18	Calculé o/o : 29,78	pour C ⁸ H ¹⁴ ON ³

Avant de tenter la préparation de la semicarbazone de l'éthylacroléine dont je ne pouvais avoir qu'une très faible quantité, j'ai voulu m'assurer des conditions optima de pré-

paration des semicarbazones des aldéhydes non saturés α - β . A cet effet, je me suis adressé à l'aldéhyde crotonique et ces essais m'ont donné l'occasion de faire quelques remarques réunies ci-dessous ⁽¹⁾.

Oxydation de l'aldéhyde β -éthylallylique en acide β -éthylacrylique (pentène-2-oïque-1). — La méthode à l'oxyde d'argent convient particulièrement à cette transformation : on emploie la baryte et fait $n = 2$ dans l'équation établie par MM. Delépine et Bonnet ⁽²⁾. Celle-ci devient :



A une solution de 4 g. 55 de nitrate d'argent dissous dans

⁽¹⁾ La semicarbazone de l'aldéhyde crotonique (F. 184°-186°) a été obtenue pour la première fois par M. Douris (*Thèse Doctorat ès sciences*, 1913, p. 28) en milieu chlorhydrique, c'est-à-dire en ajoutant goutte à goutte l'aldéhyde crotonique directement à une solution très concentrée de chlorhydrate de semicarbazide et en refroidissant après chaque addition. J'ai pu reproduire aisément la semicarbazone de cette manière, mais il est essentiel de faire recristalliser sur-le-champ le produit brut précipité ; sinon, il y a liquéfaction progressive par transformation probable en cétotriazine. Par cristallisation immédiate dans l'alcool à 50 o/o, il se forme de belles aiguilles fusibles à 194°-195° en tube capillaire. On obtient un meilleur rendement en semicarbazone en refroidissant après chaque addition d'aldéhyde, non plus sous un courant d'eau mais dans un mélange de glace et de sel.

En outre, M. Douris signale qu'il y a échauffement considérable sans que rien ne cristallise et production de résines par concentration en opérant en milieu acétique, c'est-à-dire par le procédé classique.

J'ai alors effectué la précipitation à — 18° et le rendement en semicarbazone recristallisée dans l'alcool à 50 o/o est encore plus élevé que dans les essais en milieu chlorhydrique : par exemple on ajoute peu à peu une solution de 0 g. 70 d'aldéhyde crotonique dans 3 cm³ d'alcool à 95° à une solution, refroidie dans la glace et le sel, de 1 g. 11 de chlorhydrate de semicarbazide, 1 g. 36 d'acétate de sodium hydraté dans 5 cm³ d'eau, de manière que la température ne s'élève pas au-dessus de — 12° ; après essorage immédiat et cristallisation du produit dans l'alcool à 50 o/o, on recueille 1 g. de semicarbazone en belles aiguilles nacrées, feutrées et bien blanches (F. 194°-195°).

Analyse :

Subst : 0,1012 V = 28 cm³ 6 à 16° H = 761 mm. à 17°
N o/o trouvé : 32,8 Calculé o/o : 33,07 pour C⁸H⁹ON³

Le mélange des semicarbazones obtenues dans les trois expériences précédentes est fusible à 193°-194°.

⁽²⁾ *Loc. cit.*

30 cm³ eau, on ajoute 0 g. 75 de penténal, puis, par 5 cm³ toutes les cinq minutes et en agitant sans cesse 110 cm³ de baryte 0,34 N. Après un contact de 36 heures, on filtre pour séparer l'argent et l'oxyde d'argent; le filtrat incolore est saturé de CO², puis concentré au bain-marie à 30 cm³. Une nouvelle filtration sépare le carbonate de baryum. Le filtrat acidulé par ClH est épuisé à l'éther; on élimine le solvant: le résidu constitué par l'acide β -éthylacrylique, C²H⁵—CH=CH—CO²H, composé connu, fusible vers 7⁰-9⁰, ne cristallise cependant pas dans le chlorure de méthyle bouillant.

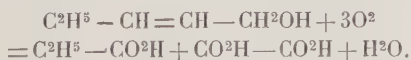
Pour caractériser cet acide, on le transforme en sel d'argent: le résidu acide est mis à digérer avec une suspension d'un excès de carbonate de baryum (1 g. 50) dans 20 cm³ d'eau. L'excès de sel de baryum est séparé par filtration et lavé avec quelques centimètres cubes d'eau chaude. Après refroidissement du filtrat, on y ajoute 20 cm³ de nitrate d'argent en solution au 1/10^e et le sel d'argent précipité qu'on essore est recristallisé dans l'eau chaude.

J'ai analysé le sel ainsi recueilli (I) et le sel provenant de l'évaporation des eaux mères dans le vide sulfurique (II).

	Subst.	Ag	Ag o/o
I.	0,1310	0,0680	51,9
II.	0,1024	0,0535	52,2
	Calculé pour C ⁵ H ⁷ O ² Ag: 52,17		

Ce β -éthylacrylate d'argent a déjà été préparé par une voie un peu différente (¹).

Oxydation complète de l'alcool β -éthylallylique par le mélange chromique: caractérisation de l'acide propionique. — Dans le but de déterminer la position de la double liaison dans la molécule de l'alcool β -éthylallylique, l'oxydation chromique de celui-ci est réalisée d'après la réaction:



(¹) R. FITTIG et J. MACKENSIE. *Lieb. Ann.*, 1894, t. CCLXXXIII, p. 85.

Suivant la technique indiquée à propos de la préparation du penténal, on traite 2 g. d'alcool à détruire par une solution de 13 g. 60 de bichromate de potassium et 18 g. 20 d'acide sulfurique dans 200 cm³ eau. On chauffe au bain-marie jusqu'à réduction complète, ce qui demande 6 heures environ.

L'acide propionique étant plus soluble dans l'éther que dans l'eau, on épuise la solution à l'éther après refroidissement, distille le solvant : le résidu franchement acide est dilué dans 140 cm³ d'eau distillée et la solution est soumise à la distillation suivant la méthode de Duclaux. La courbe ainsi établie est un peu éloignée de celle de l'acide propionique, sans doute par suite de la présence d'un peu d'éther retenu qui fausse les résultats : mais il suffit d'évaporer de moitié la solution des sels de sodium obtenus dans la manipulation pour chasser complètement l'éther, puis d'acidifier par l'acide sulfurique et de distiller à nouveau pour obtenir des chiffres concordants dans de nouvelles déterminations sur 110 cm³ du distillat.

Trouvé :	11,4	22,4	33,1	43,8	52,9	63,1	73,2	80,2	87,7	95,7
Acide propionique :	11,5	22,8	33,5	44	54	63,3	72,5	81	88,5	95

L'acide oxalique n'a pu être caractérisé dans le résidu des acides enlevés par l'éther : il est d'ailleurs plus soluble dans l'eau que dans ce solvant et l'on a eu recours à l'oxydation nitrique pour son identification.

On a cherché enfin à déterminer la nature des acides organiques non enlevés par l'éther. A cet effet la solution chromique réduite est diluée de son volume d'eau et l'on distille de manière à recueillir 300 cm³. La solution acide est franchement alcalinisée par de l'eau de baryte, puis, concentrée de moitié ; on acidifie par l'acide sulfurique en léger excès, distille et recueille 150 cm³.

Les chiffres trouvés pour les acides volatils contenus dans ce distillat sont intermédiaires entre les chiffres théoriques

de l'acide propionique et ceux de l'acide acétique, mais beaucoup plus voisins des premiers. Si l'on effectue au préalable une séparation par la méthode de Liebig en deux fractions I et II (voir première partie), on aboutit finalement aux résultats suivants :

I	7,1	14,2	21,2	28,3	35,7	43,2	51	59,2	68,6	79,8
II.	9,5	19,8	29,9	39,7	49,4	»	67,9	76,6	84,9	92,9
Acide acétique :	5,9	12,2	18,7	25,6	32,7	40,4	48,7	57,5	67,5	80

Les traces d'acide acétique retrouvées ici peuvent s'expliquer par la présence dans la substance oxydée de traces de vinyléthylcarbinol incomplètement séparé dans la rectification finale, pourtant très soignée, des produits obtenus à partir des formines de l'éthylglycérine.

Oxydation nitrique de l'alcool β -éthylallylique : identification des acides oxalique et propionique. — L'acide nitrique fumant ($D = 1,48$) détruit trop violemment l'alcool éthylallylique et l'on ne parvient à isoler que des traces d'acide oxalique.

Il est préférable de se servir d'acide à 36°B . Dans 5 g. de cet acide refroidis sous un courant d'eau, on ajoute goutte à goutte 0 g. 86 d'alcool à oxyder ; pendant l'addition on ne constate aucune manifestation, mais peu après, l'oxydation se fait brutalement avec dégagement notable de chaleur et émission abondante de vapeurs nitreuses. Après refroidissement, on dilue dans 100 cm^3 d'eau et ajoute de la chaux jusqu'à réaction franchement alcaline (3 g.). Le précipité est recueilli, lavé à l'eau jusqu'à ce que le filtrat ne donne plus la réaction des nitrates ; il est dissous dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique et la liqueur limpide, neutralisée par l'ammoniaque, est additionnée d'acide acétique. Après repos, l'oxalate de calcium recueilli par centrifugation est lavé à l'eau et séché à 100° .

Subst. : 0,0154 ; MnO^4K 0,096 N : 2 cm^3 2 correspondant
à $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca.H}^2\text{O}$: 0,0154.

Le filtrat initial renferme du nitrate de calcium et les sels de calcium des acides organiques volatils ; on l'acidifie par SO^4H^2 et distille. Pour retenir la plus grande partie de l'acide nitrique mélangé aux acides organiques, on ajoute au distillat la moitié de la quantité de soude nécessaire à sa neutralisation complète et distille de nouveau ; la liqueur recueillie est soumise à l'identification suivant la méthode de Duclaux : on retrouve nettement l'acide propionique.

Trouvé :	12,6	23,2	32,9	42,7	51,8	60,8	69,5	77,6	85,2	92,5
Acide propionique :	11,5	22,8	33,5	44	54	63,3	72,5	81	88,5	95

CINQUIÈME PARTIE

DÉSHYDRATATION CATALYTIQUE DE L'ÉTHYLGLYCÉRINE

Depuis 1843, date du premier essai de déshydratation de la glycérine par Redtenbacher ⁽¹⁾, cette réaction a suscité un nombre considérable de travaux ⁽²⁾. La fabrication de l'acroléine a été reprise en France pendant la guerre pour les besoins de la défense nationale et à cette occasion, M. Moureu et ses collaborateurs ont entrevu la solution de divers problèmes, notamment celui de sa stabilisation, dont l'étude se poursuit actuellement sans relâche.

Ayant en mains les alcoylglycérines, c'eût été une grave lacune que de ne pas tenter l'action des déshydratants et l'on pouvait espérer instituer une méthode générale de préparation des aldéhydes non saturés α - β dont le procédé de préparation à partir du terme en C⁵ restait encore à trouver ⁽³⁾. C'était d'ailleurs uniquement dans ce but que j'avais cherché avant tout une synthèse commode des glycérines homologues ⁽⁴⁾. Disons tout de suite que la déshydratation ne s'effectue pas dans le sens souhaité : elle s'oriente tout différemment et aboutit à la production, dans les fractions légères, de mélanges inséparables par distillation fractionnée

⁽¹⁾ J. REDTENBACHER, *Lieb. Ann.*, 1843, t. XLVII, p. 113.

⁽²⁾ La bibliographie complète, qu'il est inutile de reproduire ici, se trouve dans une note de MM. CH. MOUREU et A. LEPAPE, *C. R.*, 1919, t. CLXIX, p. 885.

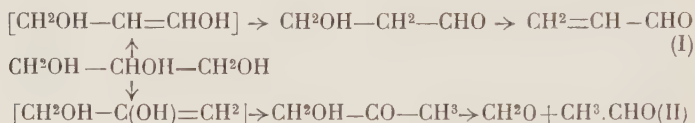
⁽³⁾ La méthode d'obtention de la β -éthylacroléine décrite dans la quatrième partie de ce travail ne constitue encore qu'un mode de formation.

⁽⁴⁾ R. DELABY, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1920, t. XXVII, p. 609.

dans lesquels on peut déceler l'acroléine elle-même, une cétone vinylée et un composé du furfurane de constitution indéterminée. Les essais ont porté sur l'éthylglycérine en utilisant principalement comme catalyseur le sulfate de magnésium anhydre : le phénomène présente la même allure en présence de bisulfate ou d'acide phosphorique.

Ce résultat pouvait être prévu à l'examen des possibilités nombreuses de déshydratation de la molécule.

Déjà avec la glycérine ordinaire, à côté du processus classique de formation d'acroléine (I), on doit envisager le cas où la première molécule d'eau s'élimine aux dépens de la fonction alcool primaire (II).



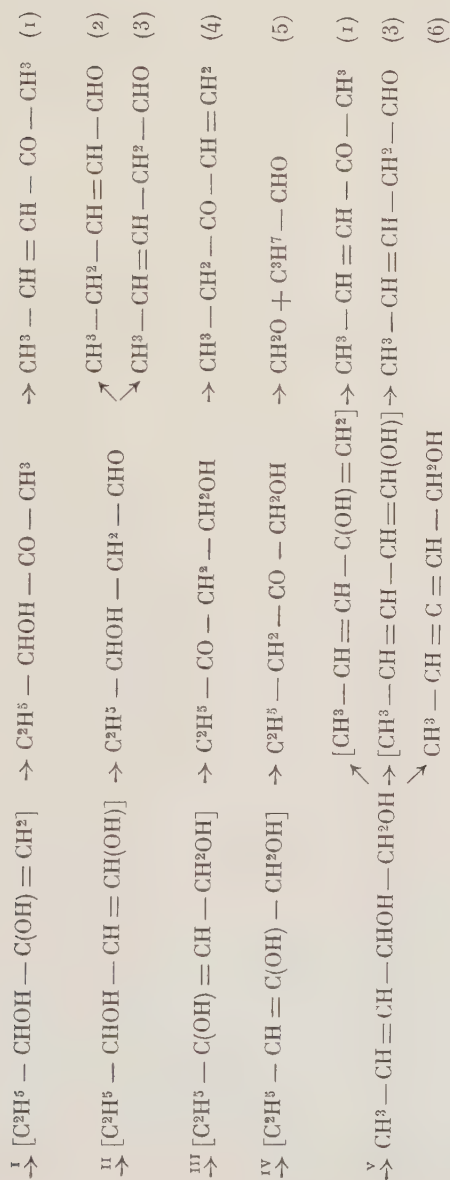
D'ailleurs quand on effectue la décomposition sur pierre ponce à 450°⁽¹⁾, les deux réactions précédentes se font avec la même vitesse.

Wohl et Mylo⁽²⁾ ont montré que par déshydratation sur sulfate de magnésium anhydre, la réaction I est favorisée à basse température (330°-340°) alors qu'une élévation d'une trentaine de degrés seulement amène déjà la production d'une quantité importante d'acétaldéhyde (réaction II).

Devant ces faits, on doit envisager également des modes de décomposition variés pour l'éthylglycérine; le schéma très complexe, reproduit ci-contre, comprend toutes les possibilités :

(¹) J.-U. NEF, *Lieb. Ann.*, 1904, t. CCCXXXV, p. 191.

(²) A. WOHL et B. MYLO, *Ber.*, 1912, t. XLV, p. 2046.



Il en résulte que l'on peut s'attendre à obtenir dans les fractions légères qui seules ont été étudiées (1) :

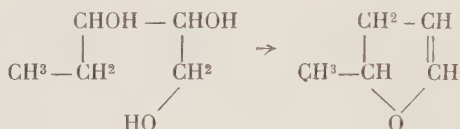
Un alcool diéthylénique (6) ;

De l'aldéhyde formique et de l'aldéhyde butyrique (5) ;

Deux penténals isomères (2) et (3) ;

Deux cétones non saturées isomères (1) et (4).

La séparation d'un tel mélange semble impraticable si toutes ces possibilités se réalisent à la fois, d'autant qu'elles n'excluent pas la coupure de la chaîne avec production d'acroléine, ou déshydrations avec formation d'un dérivé furfuranique du genre de celle-ci :



En fait, lorsqu'on fait passer de l'éthylglycérine sur du sulfate de magnésium anhydre maintenu à 340°-360° en s'arrangeant de manière à ce que les produits bouillant au-dessous de 130° soient immédiatement séparés, on obtient un liquide jaunâtre à odeur piquante très désagréable et lacrymogène. Il se fait immédiatement deux couches : la couche aqueuse est décantée, le liquide supérieur est séché sur sulfate de sodium anhydre et rectifié.

Ainsi qu'on le verra en détail plus loin, si l'on distille à la pression ordinaire, on aboutit à un enchevêtrement des diverses fractions séparées tel qu'on n'est guère plus avancé après 7 ou 8 tours de rectification qu'à la première distillation : il a été reconnu par la suite qu'il y avait production abondante de vinyléthylcétone et l'on sait que les cétones vinyloxy se polymérisent partiellement par distillation à la

(1) Les fractions à point d'ébullition élevé doivent contenir non seulement les composés intermédiaires indiqués ci-dessus, mais les acétals des divers aldéhydes formés.

pression ordinaire ⁽¹⁾. Si l'on rectifie dans le vide ce phénomène ne se produit pas, mais la séparation complète de corps à point d'ébullition rigoureusement fixe ne réussit pas davantage, bien que j'aie consacré plus de 500 g. d'éthylglycérine à divers essais.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Je ne décrirai ici que les expériences réalisées à l'aide du sulfate de magnésium anhydre.

I. — Appareillage.

On s'est inspiré de l'appareil très compliqué décrit par Wohl et Mylo ⁽²⁾ et de celui employé par Witzemann ⁽³⁾ pour la déshydratation de la glycérine ordinaire.

Dans un four cylindrique chauffé électriquement, de 30 cm. de long, et incliné à 45° environ, on place le tube en verre dur dépassant de 5 cm. les deux extrémités et renfermant le catalyseur. Celui-ci s'obtient en chauffant en couches minces du sulfate de magnésium hydraté dans un récipient en tôle jusqu'à élimination complète de l'eau : on divise en morceaux de la grosseur d'un pois et s'assure que le sel ainsi préparé est bien neutre. L'extrémité supérieure du tube est obturée par un bouchon à deux trous dans lesquels on engage un thermomètre dont le réservoir sera placé vers le milieu du tube indiquant ainsi la température moyenne de la masse et un siphon terminé lui-même par un tube à entonnoir supportant une ampoule à robinet par laquelle on fait arriver l'éthylglycérine à déshydrater. Dans l'extrémité infé-

⁽¹⁾ E.-E. BLAISE et M. MAIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1908, t. III, p. 271.

⁽²⁾ *Loc. cit.*

⁽³⁾ E.-J. WITZEMANN, *Am. Chem. Soc.*, 1914, t. XXXVI, p. 1766.

rieure du tube s'engage un autre tube qui débouche dans un réfrigérant à pointes, naturellement descendant. Celui-ci est relié à un ballon à tubulure latérale plongé dans un bain d'huile maintenu aux environs de 150° - 170° de manière à ce que seuls les produits bouillant au-dessous de 130° puissent distiller et soient ainsi soustraits immédiatement au mélange des produits à point d'ébullition élevé. Enfin la tubulure du ballon s'engage dans un second réfrigérant descendant dont l'extrémité débouche dans une ampoule à décantation.

On porte le catalyseur à 340° et maintient la température dans les limites 340° - 360° pendant la durée de l'expérience. L'admission d'éthylglycérine est réglée par le robinet de l'ampoule supérieure et par un réchauffement éventuel du siphon. Il faut compter 3 heures environ pour déshydrater 100 g. de produit. Le liquide se condense d'abord peu coloré, puis assez vite très brun dans le premier réfrigérant ; dans l'ampoule terminale, le distillat se sépare en deux couches : l'inférieure, aqueuse, acide (renfermant SO^2), presque incolore ; la supérieure sensiblement neutre, très mobile, jaune et d'odeur extrêmement piquante. On décante l'eau acide et ajoute par petites fractions du bicarbonate de sodium à la couche supérieure jusqu'à cessation d'effervescence, puis on la sèche sur sulfate de sodium anhydre.

Le meilleur essai a donné pour 100 g. d'éthylglycérine déshydratés : 28 g. d'eau, 47 g. de produit surnageant et il est resté dans le ballon intermédiaire 6 g. d'un liquide visqueux noirâtre.

Dans d'autres opérations, les produits à point d'ébullition élevé ont été plus abondants : repassés sur le catalyseur, ils ont fourni à nouveau une certaine quantité de liquide bouillant en dessous de 130° , recueillis dans l'ampoule terminale.

II. — Fractionnement à la pression ordinaire.

La rectification des produits de déshydratation de 300 g. d'éthylglycérine au moyen d'une colonne à pointes de 20 cm. de haut conduit après sept tours au résultat suivant :

50°-55°:3 cm ³	85°- 90°:3 cm ³	120°-125°:1 cm ³
55°-60°:2 »	90°- 95°:3 »	125°-130°:1 »
60°-65°:2 »	95°-100°:3 »	130°-135°:1 »
65°-70°:2 »	100°-105°:5 »	50°- 80° sous 15 mm.: 15 cm ³
70°-75°:2 »	105°-110°:7 »	80°-100° sous 15 mm.: 10 »
75°-80°:2 »	110°-115°:5 »	100°-125° sous 15 mm.: 10 »
80°-85°:4 »	115°-120°:3 »	125°-175° sous 15 mm.: 5 »

La fraction 50°-55° redistille seule à point fixe à 52°, température d'ébullition de l'acroléine : elle en a l'odeur caractéristique, colore la fuchsine bisulfitée en rouge violacé qui passe au bleu indigo à la longue ou par chauffage au bain-marie dans les conditions indiquées par MM. François et Boismenu ⁽¹⁾ et se combine au bisulfite de sodium.

Les fractions distillant entre 75° et 90° présentent la réaction des dérivés du furfurane : un copeau de sapin fraîchement coupé imprégné d'acide chlorhydrique rougit dans leur vapeur ; mais toutes tentatives de fractionnement ultérieur avec isolement de corps à point d'ébullition fixe ont échoué. Observons que la présence d'aldéhyde butyrique peut être prévue dans le mécanisme de déshydratation (5) ; il distille à 73°-77° : ces fractions sont vraisemblablement des mélanges de cet aldéhyde et d'un méthylldihydrofurfurane inséparables par distillation.

La partie la plus abondante des produits rectifiés distille entre 100° et 120°. Nous écartons de suite la présence du penténal α - β (Eb. vers 126°-130°) ; il ne peut s'agir que du

(¹) M. FRANÇOIS et E. BOISMENU. *Journ. Pharm. Chim.*, 7^e série, 1915, t. XI, p. 52.

penténal isomère β - γ encore inconnu, ou des cétones isomères prévues (1) et (4), la vinyléthylcétone (1) ($E_{b_{47}} = 31^\circ$) et la méthylpropénylcétone (2) ($E_b. 120^\circ$).

L'action de la semicarbazide indique clairement que la majeure partie des produits est formée de vinyléthylcétone. Que l'on fasse réagir le chlorhydrate de semicarbazide en solution chlorhydrique ou en solution acétique sur l'une quelconque des quatre fractions isolées de 5° en 5° entre 100° et 120° , on n'obtient que des précipités amorphes, insolubles dans les dissolvants usuels, et pour lesquels le dosage d'azote donne des résultats intermédiaires entre les chiffres théoriques d'une semicarbazone (29,7 o/o) et d'une semicarbazosemicarbazone (38,8 o/o) de tous ces isomères C^5H^8O : c'est bien là la caractéristique des cétones vinyliées (3).

Par exemple, le produit préparé à partir de la fraction 115° - 120° , simplement lavé à l'eau et à l'alcool, séché dans le vide, fond à 244° avec décomposition et renferme 36,54 o/o d'azote ; redissous dans un énorme volume d'eau à l'ébullition, il reprécipite par refroidissement, fond à $252^\circ 5$ et titre 36,8 o/o en azote.

Le penténal β - γ , $CH^3-CH=CH-CH^2-CHO$, aurait vraisemblablement donné une semicarbazone normale puisque le penténal α - β en donne une ; or l'aptitude réactionnelle de la double liaison doit diminuer avec son éloignement du groupement fonctionnel aldéhyde.

La méthylpropénylcétone bout d'abord à 120° - 121° , c'est-à-dire à la limite supérieure des fractions dont il est question ; d'après M. Blaise, elle possède une odeur moins piquante que la méthylallylcétone ; elle réagit avec une molécule de semicarbazide en formant la semicarbazone normale et avec deux molécules avec production de semicarbazosemi-

(1) E.-E. BLAISE et M. MAIRE. *Loc. cit.*

(2) E.-E. BLAISE. *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 1905, t. XXXIII, p. 44.

(3) M. MAIRE. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1908, t. III, p. 273.

carbazone et si l'on tente la recristallisation de cette dernière, il y a séparation d'hydrazodicarbonamide (F. 241° — $47,45$ o/o d'azote).

Rien de semblable n'a été observé dans le cas présent. Il est donc logique d'admettre qu'il s'agit plutôt de vinyléthylcétone distillant mal à la pression atmosphérique ; et, pour que la démonstration soit plus complète, on a essayé d'en préparer des dérivés cristallisés à partir des fractions issues d'une rectification dans le vide.

III. — Fractionnement dans le vide.

A partir de 200 g. d'éthylglycérine, la séparation dans le vide permet d'isoler après plusieurs tours sous 65 mm. :

I.	25° - 30°	8 g.
II.	30° - 40°	7 g.
III.	40° - 50°	4 g.
IV.	50° - 55°	9 g. 50

La semicarbazide précipite toujours des produits amorphes incristallisables dans les solvants usuels et de nature indéterminée. Une analyse sur une fraction rectifiée à nouveau et distillant entre 38° et 45° sous 55 mm., donc au voisinage du point d'ébullition de la vinyléthylcétone indiqué par MM. Blaise et Maire (31° sous 47 mm. et 38° sous 60 environ), montre bien que le produit n'est pas pur : il renferme de l'acroléine et le fractionnement dans le vide se montre inefficace :

Subst. : 0,2296	CO ₂ : 0,5483	H ₂ O : 0,1816
Trouvé o/o	C : 65,12	H : 8,78
Calculé o/o	C : 71,42	H : 9,52 pour C ⁵ H ⁸ O
Calculé o/o	C : 64,28	H : 7,14 pour C ³ H ⁴ O

Il est possible qu'il y ait également des traces de composé furfuranique, car l'essai au copeau de sapin est positif et le

liquide a une densité de 0,895 à 19°, chiffre un peu élevé pour une cétone non saturée C^5H^8O (la densité de la vinyléthylcétone pure n'a pas été indiquée, mais celle de la méthylpropénylcétone est de 0,861 à 15°) : on sait d'autre part que Henninger ⁽¹⁾ a séparé dans les produits de réduction de 1 kg. d'érythrite par l'acide formique au moyen d'une colonne Henninger-Le Bel à 15 plateaux, 26 g. d'aldéhyde crotonique ($D^{15}=0,8645$) de 167 g. de dihydrofurfurane ($D^{15}=0,9503$).

IV. — Action de l'hydrate d'hydrazine.

Parmi les réactions des cétones vinylées décrites par Maire ⁽²⁾, la transformation en alcoyl-3-pyrazolines par action de l'hydrate d'hydrazine semble la plus caractéristique, car celles-ci lui ont donné des corps bien cristallisés : un picrate et une phénylurée.

Les résultats précédents ayant démontré que l'on n'aboutissait pas à un corps pur, j'ai cependant tenté la transformation : l'alcoylpyrazoline ne pouvant être souillée que par la pyrazoline simple provenant de l'action du réactif sur l'acroléine. Je n'ai pu réussir dans cette voie, malgré des essais répétés. La condensation avec l'hydrate d'hydrazine présente bien les apparences de la réaction décrite par Maire pour la vinyléthylcétone et par Wirsing ⁽³⁾ pour l'acroléine : il y a échauffement notable et l'odeur piquante du produit disparaît. Dans la rectification finale, on isole bien un peu de liquide à odeur de base distillant à 76°-80° sous 22 mm. (éthyl-3-pyrazoline : 76° sous 22 mm.) mais dont le picrate recristallisé dans l'alcool est fusible à 190° (au lieu de 117°

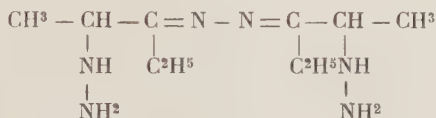
⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Loc. cit.*

⁽³⁾ F. WIRSING, *Journ. prakt. Chem.*, 2^e série, 1894, t. L, p. 538.

indiqué par Maire); mélangé à du picrate d'hydrazine recristallisé également dans l'alcool (F. 190°), le produit fond à la même température. Les bases formées se sont donc décomposées à la distillation dans le vide avec élimination d'hydrazine.

Je dois ajouter que dans une expérience où j'ai fait réagir l'hydrate d'hydrazine en excès, il s'est formé une quantité appréciable d'un composé cristallisé ressemblant aux paillettes d'acide borique, très volatil, F. 80°-81°, et dont la composition centésimale correspond à une *dihydrazocétazine de la vinyléthylcétone*, $C^{10}H^{24}N^6$, c'est-à-dire à la cétazine normale ayant fixé une molécule d'hydrazine sur chaque double liaison, ce qui n'a rien de surprenant, ces doubles liaisons se trouvant en α - β par rapport aux carbonyles électronégatifs :



A la solution dans l'alcool méthylique des quatre fractions indiquées plus haut dans une rectification dans le vide, on ajoute de l'hydrate d'hydrazine jusqu'à ce que le liquide ne présente plus d'odeur piquante, ce qui demande environ le poids de la fraction considérée. Il y a échauffement notable et l'on refroidit. Le lendemain l'alcool méthylique est chassé dans le vide (on réunit pour cette élimination I et II d'une part, III et IV d'autre part). On constate que par repos, le liquide résiduel, provenant de I et II, cristallise presque entièrement. Les cristaux sont essorés, lavés à l'éther; ils sont alors très brillants et rappellent l'aspect des écailles d'ablettes; pulvérisé, lavé encore une fois à fond à l'éther et séché dans le vide, le produit fond à 80°-81° et possède une odeur légèrement opiacée. La dihydrazocétazine ainsi isolée est soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, peu soluble

dans l'éther; elle ne décolore pas instantanément une solution chloroformique de brome, ne réduit la liqueur de Fehling qu'à chaud. Après un mois environ, le produit enfermé dans un flacon bien bouché s'est résinifié.

Combustion :

Subst. : 0,1472	CO ² : 0,2868	H ² O : 0,1444
Trouvé o/o	C : 53,1	H : 10,8
Calculé o/o	C : 52,6	H : 10,5 pour C ¹⁰ H ²¹ N ⁶

Dosage d'azote. — Le produit est extrêmement volatil, et l'on ne peut obtenir le chiffre théorique d'azote; une partie de la substance est décomposée par CuO ou entraînée par le courant de CO² pendant la chasse d'air, et l'on perçoit nettement l'odeur caractéristique de cétone non saturée à l'extrémité du tube à dégagement de l'appareil sous la cuve à mercure. M. Maire a observé des faits du même ordre avec les alcoylpyrazolines et je n'avais pas ici la ressource d'enfermer la substance dans une ampoule, pour la briser au moment de commencer réellement la combustion. Les premiers dosages ont donné 24,3 et 31,6 o/o d'azote; en prenant la précaution de placer la substance vers le milieu du tube et de ne chauffer que l'extrémité la plus éloignée contenant le carbonate de manganèse, on perçoit encore l'odeur de cétone.

Subst. : 0,1007	V = 28 cm ³ 6 à 15°	H = 761 mm. 9 à 23°
Trouvé : N o/o : 33,07	Calculé o/o : 36,8 pour C ¹⁰ H ²¹ N ⁶	

D'autre part, les produits de condensation avec l'hydrazine des fractions III et IV n'abandonnent qu'une faible quantité de dihydrazocétazine après élimination de l'alcool méthylique; on l'essore et le filtrat est rectifié dans le vide. Les différentes parties du distillat (70° à 72° sous 23 mm.; 72°-78°; 78°-80°) laissent encore déposer des cristaux de cétazine que l'on sépare; les picrates des liquides d'essorage présentent toujours le point de fusion du picrate d'hydrazine.

Ne pouvant réussir à obtenir la pyrazoline directement

avec la vinyléthylcétone et M. Maire ayant signalé que l'hydrate d'hydrazine réagissait mieux sur les cétones chloréthylées que sur les cétones vinylées, j'ai alors pensé à fixer ClH sur la double liaison de la vinyléthylcétone ; mais le produit toujours souillé d'acroléine donne un mélange d'éthylchloréthylcétone et d'aldéhyde β -chloropropionique, cette dernière se polymérisant en grande partie ⁽¹⁾ et la séparation sur de petites quantités est encore impraticable.

(1) Ch. MOUREU. *Ann. Ch. et Phys.*, 7^e série, 1834, t. II, p. 157.

CONCLUSIONS

Les principaux résultats exposés dans ce travail peuvent être résumés de la manière suivante :

1° On ne connaissait jusqu'ici que des modes de formation des α -monoalcoylglycérines et, pour la méthyl- et l'éthylglycérine seulement. J'ai proposé une méthode de préparation, appliquée aux quatre premiers termes de la série, qui permet de les obtenir avec un rendement convenable (60 o/o en moyenne à partir des vinylalcoylcarbinols mis en œuvre) ; ces composés peuvent maintenant servir de matière première abondante à des recherches ultérieures.

2° La synthèse que j'ai établie m'a donné l'occasion d'étudier assez complètement les conditions optima de la condensation de l'acroléine avec les organo-magnésiens mixtes, réaction qui conduit aux vinylalcoylcarbinols. Comme dérivés cristallisés de ces alcools, on s'est adressé aux allophanates. Le vinylbutylcarbinol a été soumis avec succès au dédoublement optique.

3° En vue de me rendre compte à quel terme s'arrêterait pratiquement la condensation de l'acroléine avec les organo-magnésiens, j'ai essayé de préparer le vinylnonylcarbinol, mais le faible rendement observé ne permet pas de réaliser la transformation ultérieure en nonylglycérine : des réactions parasites dominantes donnent surtout du nonane, du nonène et de l'octadécane.

4° Le passage des vinylalcoylcarbinols aux alcoylglycérines se fait d'abord par fixation d'une molécule de brome sur la

double liaison de ces alcools : les dibromhydrines obtenues traitées en milieu acétique par les acétates alcalins fondus donnent des mélanges de di- et de triacétines. On a obtenu ces dernières à l'état pur par action de l'anhydride acétique sur le mélange brut de l'opération.

5° Divers essais ont montré que la transformation des acétines en glycérines est aisée en utilisant l'alcoolyse par 6 molécules d'alcool méthylique pur, quitte à saponifier les dernières traces d'acétines qui restent au moyen de la chaux.

6° Il m'a paru utile de déterminer parmi les nombreuses réactions de la glycérine ordinaire proposées par M. Denigès celles qui demeurent spécifiques de ce composé. En les appliquant dans des conditions exactement identiques aux alcoylglycérines, on a constaté que quelques-unes seulement restent caractéristiques, mais suffisent à l'identification rigoureuse de la glycérine dérivée du propane.

7° En possession des alcoylglycérines, j'ai préparé leur dibromhydrines, leur tribromhydrines, quelques épibromhydrines et les tribenzoïnes des glycérines liquides à la température ordinaire. Le passage des dibromhydrines aux tribromhydrines n'a pu être réalisé qu'au moyen du pentabromure de phosphore : cet exemple s'ajoute à d'autres antérieurement connus.

8° L'épibromhydrine-2-3 de l'éthylglycérine se comporte vis-à-vis des organo-magnésiens comme l'épichlorhydrine de la glycérine ordinaire : en présence des organo-magnésiens alcoylés, il se fait uniquement de la dibromhydrine 1.3., avec les magnésiens arylés, on constate également la formation de ce composé et en outre, de la monobromhydrine normale attendue, que l'on a caractérisé par transformation en amino-alcool.

9° La constitution de la dibromhydrine-1-3 issue des réactions précédentes a été établie en comparant l'action des amines secondaires (diméthylamine, diéthylamine) et celle du mélange chromique sur ce composé et sur l'isomère-1-2 préparé directement.

10° J'ai étudié l'action des sels haloïdes de magnésium sur l'épibromhydrine de l'éthylglycérine ce qui conduit aux dihalohydrines-1-3 de ce triol ; à cette occasion, j'ai montré que la solution hydro-alcoolique de chlorure de magnésium ne pouvait être considérée comme réactif des oxydes d'éthylène- α qu'à la condition de faire entrer les constituants dans les proportions de deux molécules du composé à fonction oxyde d'éthylène pour une de sel de magnésium.

11° L'action de l'acide formique en excès sur l'éthylglycérine donne un mélange de formines dont la composition moyenne est sensiblement celle d'une diformine : en réalité, il y a toujours une triformine cristallisable. Lorsqu'on soumet le mélange des formines à l'action de la chaleur (210 à 270°), cette triformine reste inaltérée, les mono- et diformines perdant les éléments de l'eau et de l'anhydride carbonique se décomposent avec production d'éthers formiques du vinyl-éthylcarbinol et de l'alcool β -éthylallylique.

12° L'oxydation de ce dernier alcool a permis d'en établir la constitution, et chemin faisant d'obtenir l'aldéhyde correspondant, $C^2H^5 - CH = CH - CHO$. Ce procédé généralisé constituerait un mode de formation des aldéhydes non saturés $R - CH = CH - CHO$ non substitués en α .

Quelques remarques intéressantes ont été signalées relativement à l'obtention des semicarbazones des aldéhydes de ce type.

13° La déshydratation catalytique de l'éthylglycérine sur sulfate de magnésium anhydre à 340°-360° aboutit à un

mélange extrêmement complexe dans lequel on a caractérisé la présence d'acroléine, de vinyléthylcétone et d'un dérivé du furfurane de constitution indéterminée.

14° J'ai dressé ci-dessous la liste des composés nouveaux isolés au cours de ces recherches et dans l'ordre de l'exposé :

Vinylpropylcarbinol,
Vinylbutylcarbinol,
Allophanate de vinylméthylcarbinol,
Allophanate de vinyléthylcarbinol,
Allophanate de vinylpropylcarbinol,
Allophanate de vinylbutylcarbinol,
Phényluréthane du vinylbutylcarbinol,
Phtalate acide de vinylbutylcarbinol,
Nonène-1,
Dibromo-1-2-nonane,
Vinylnonylcarbinol,
Dibromo-1-2-dodécanol-3,
Triacétine de la propylglycérine.
Triacétine de la butylglycérine,
Propylglycérine,
Butylglycérine,
Dibromo-1-2-butanol-3 (Dibromhydrine de la méthylglycérine).
Dibromo-1-2-hexanol-3 (Dibromhydrine de la propylglycérine),
Dibromo-1-2-heptanol-3 (Dibromhydrine de la butylglycérine),
Tribromo-1-2-3-pentane (Tribromhydrine de l'éthylglycérine),
Tribromo-1-2-3-hexane (Tribromhydrine de la propylglycérine),
Tribromo-1-2-3-heptane (Tribromhydrine de la butylglycérine),
Oxy-2-3-bromo-1-butane (Epibromhydrine de la méthylglycérine),
Oxy-2-3-bromo-1-heptane (Epibromhydrine de la butylglycérine),
Tribenzoïne de la méthylglycérine,
Tribenzoïne de l'éthylglycérine,
Dibromo-1-3-pentanol-2,
Un diéthylaminophénylpentanol,
Deux tétraméthyldiaminopentanol,

Deux tétréthylldiaminopentanol,
Semicarbazone cétotriazine de la dibromo-1-2-pentanone-3,
Dibromo-1-3-pentanone 2 et sa bromocétotriazine,
Triformine de l'éthylglycérine,
Alcool β -éthylallylique et son allophanate,
 β -éthylacroléine et sa semicarbazone,
Dihydrazocétazine de la vinyléthylcétone.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	I
-----------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

SYNTHÈSE DES ALCOYLGLYCÉRINES

I. — Vinylalcoylcarbinols	5, 13
Fractions supérieures.	9, 17
Allophanates	11, 24
Dédoublément optique du vinylbutylcarbinol.	11, 27
II. — Essai de préparation du vinylnonylcarbinol	31
III. — Bromuration des vinylalcoylcarbinols, acétylation des dibromhydrines des alcoylglycérines	36
IV. — Passage des acétines aux alcoylglycérines	42

DEUXIÈME PARTIE

RÉACTIONS DES ALCOYLGLYCÉRINES. ÉTUDE DE QUELQUES ÉTHERS ET DÉRIVÉS

I. — Diagnose des alcoylglycérines	54
Réactions utilisant l'action oxydante du brome.	55
Réactions utilisant l'action oxydante du per- manganate de potassium	61
Réactions utilisant l'action oxydante du bioxyde de plomb	64
II. — Dibromhydrines-1-2	65, 68
Tribromhydrines	66, 70
Epibromhydrines-2-3	67, 72
III. — Ethers tribenzoïques	74
Ethers triacétiques.	77

TROISIÈME PARTIE

ACTION DES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS MIXTES
SUR L'ÉPIBROMHYDRINE DE L'ÉTHYLGLYCÉRINE

I. — Action des composés organo magnésiens alcoylés	79
II. — Action des composés organo-magnésiens arylés	82
III. — Action des halogénures de magnésium	84
IV. — Caractérisation du dibromo-1-3-pentanol-2	89
Tétraméthyldiaminopentanol	95
Tétréthyldiaminopentanol	97
Oxydation des dibromhydrines	99

QUATRIÈME PARTIE

ACTION DE L'ACIDE FORMIQUE SUR L'ÉTHYLGLYCÉRINE.
PASSAGE A LA β -ÉTHYLACROLÉINE

I. — Action de l'acide formique cristallisable	110
II. — Action de l'acide formique à 96 o/o	111
III. — Action de la chaleur sur le mélange des formines brutes de l'éthylglycérine	112
IV. — Constitution de l'alcool β -éthylallylique	116

CINQUIÈME PARTIE

DÉSHYDRATATION CATALYTIQUE DE L'ÉTHYLGLYCÉRINE

I. — Appareillage	127
II. — Fractionnement à la pression ordinaire	129
III. — Fractionnement dans le vide	131
IV. — Action de l'hydrate d'hydrazine	132
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.	136

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Séparation des isotopes.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 avril 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

P. APPELL.

SORTI DES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE BARNÉOUD

== A LAVAL ==

